

PACSnumbers: 61.48.Gh, 63.22.Rc, 65.80.Ck, 68.65.Pq, 72.80.Vr, 73.22.Pr, 78.67.Wj, 81.05.ue

Графенові системи: способи виготовлення й оброблення, структуроутворення та функціональні властивості

І. Ю. Сагалянов, Ю. І. Прилуцький, Т. М. Радченко*, В. А. Татаренко*

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
фізичний факультет, кафедра фізики функціональних матеріалів,
просп. Акад. Глушкова, 4,
03022 Київ-22, Україна*

**Інститут металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03142 Київ-142, Україна*

Оглянуто літературні дані стосовно графенової структури, в тім числі, леґованої, основних метод виготовлення й оброблення та фізичних властивостей, які уможливають використання цього функціонального наноматеріалу. Теоретично описано впорядковані розподіли атомів заміщення по вузлах двовимірної щільникової ґратниці за різних складів і температур. Визначено області значень енергетичних параметрів міжатомових взаємодій, що сприяли б низькотемпературній стабільності надструктур на графеновій основі. Навіть короткосяжні міжатомові взаємодії забезпечили б стабільність одних надструктур, проте лише далекосяжні взаємодії стабілізували б інші надструктури. Конкуренція внутрішньопідґратницевих і міжпідґратницевих міжатомових взаємодій та домінування в ній (за енергією) останніх уможливили б часову немонотонність релаксації атомового порядку.

The literary data on the structure, basic methods of fabrication and treatment as well as physical properties of graphene, including a doped one, which enable use of it as a functional nanomaterial, are reviewed. Ordered distributions of substitutional atoms over the sites of a two-dimensional honeycomb lattice at different compositions and temperatures are described theoretically. The ranges of values of interatomic-interaction energy parameters promoting the low-temperature stability of graphene-based superstructures are determined. Even the short-range interatomic interactions provide a stability of some superstructures, while the long-range interactions only stabilize other ones. The competition of intrasublattice and intersublattice interatomic interactions and the domination of the last ones (by energies) enable a time nonmonotony of the atomic-order-parameter relaxation.

Обозреваются литературные данные о графеновой структуре, в том числе,

легированной, основных методах изготовления и обработки, а также физических свойствах, которые делают возможным использование этого функционального наноматериала. Теоретически описаны упорядоченные распределения атомов замещения по узлам двумерной сотовой решётки при разных составах и температурах. Определены области значений энергетических параметров межатомных взаимодействий, которые способствовали бы низкотемпературной стабильности сверхструктур на графеновой основе. Даже короткодействующие межатомные взаимодействия обеспечивали бы стабильность одних сверхструктур, однако лишь дальнедействующие взаимодействия стабилизировали бы другие сверхструктуры. Конкуренция внутримолекулярных и межмолекулярных межатомных взаимодействий и доминирование в ней (по энергии) последних сделали бы возможной временную немонотонность релаксации атомного порядка.

Ключові слова: щільникова ґратниця, графен, легування, домішка, міжатомові взаємодії, далекий атомовий порядок, енергетична стабільність.

(Отримано 12 січня 2010 р., остаточний варіант — 4 березня 2010 р.)

ЗМІСТ

1. Вступ
 2. Дослідження параметрів структури
 3. Методи виготовлення
 4. Електронні властивості
 5. Механічні властивості
 6. Взаємодія з молекулами речовини
 7. Структури заміщення на графеновій основі
 8. Висновки
- Подяки
Цитована література

1. ВСТУП

Серед різних за симетрією двовимірних (2D) систем графенові, тобто ті, що мають в основі щільникову ґратницю, є наразі актуальними об'єктами для дослідження у зв'язку з відкриттям так званої двовимірної форми вуглецю, що отримала назву графен [1], — власне нинішньої «принцеси матеріалів» і, можливо, наступної «королеви матеріалів» (якою досі й з цілковитою підставою вважали силікон).

Найважливішою властивістю атомів вуглецю $C([1s^2 2s^2 2p^2])$ є здатність утворювати аж чотири міцні ковалентні зв'язки між собою чи з атомами інших елементів (щоб розірвати такий C–C-зв'язок, необхідним стає розігрів до температур порядку 4000 К). Вона дозволяє створювати різноманітні впорядковані або розгалужені структури, надаючи вуглецю не лише перевагу в побудові органічного світу, а й

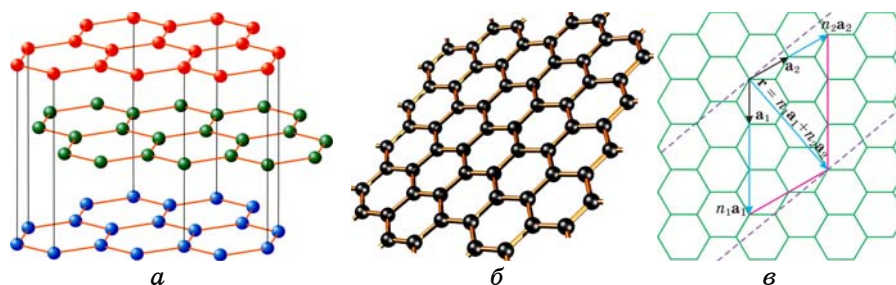


Рис. 1. Графітова (а) й графенова структури (б) та схема «створення» однос-
тінної нанорурки (n_1, n_2) (в) розрізуванням графенової пласкої сітки за на-
прямками штрихових ліній і згортанням її вздовж напрямку вектора \mathbf{r} [6].

можливість мати власні алотропні модифікації, кожній з яких при-
таманні свої унікальні фізичні властивості. Синтеза та дослідження
фуллеренів [2–4], а потім і вуглецевих нанорурок [5] ще залишили
відкритим питання стосовно вищезазначених видозмін їх у (з) гра-
фен, — двовимірну сітку зі стикованих «правильних» гексагонів (що
є основною структурною складовою й графітової ґратниці; див. рис.
1, а), у вузлах якої кожний атом С зв'язаний через sp^2 -гібридизацію
орбіталей з трьома іншими атомами С (див. рис. 1, б): у фуллереновій
модифікації атом С характеризується sp^3 -гібридизацією, а валент-
ність IV реалізується за рахунок несуміжних π -зв'язків між кожним
атомом С і одним з його сусідів. Слабке ж Ван дер Ваальсове («диспе-
рсійне») взаємодіяння між ґратчастими шарами вуглецю у графіті і
тому й їх відносна незалежність начебто дозволяють одержати ізо-
льований шар з їх стосу у графіті — графен (рис. 1, б). Крім того, як-
що уявити скінченний (у просторі) графенів шар згорнутим у ци-
ліндр, матимемо односінну нанорурку (рис. 1, в).

Інтенсифікація фізико-хімічних досліджень графенових зразків
почалася з 2004 р., коли А. К. Гейму, К. С. Новосьолову та ін. вдало-
ся одержати їх [1]. Одразу виникло питання про стабільність такої,
начебто двовимірної, структури у тривимірному просторі. Адже, за
теорією пружности, суцільні $2D$ -мембрани у $3D$ -просторі не зали-
шаються плоскими за ненульових температур: вони або згортаються,
або ж скручуються. Та й ще Л. Д. Ландау і Р. Е. Пайєрлс [7, 8] навели
арґументи стосовно неможливості «кристалізації» (тобто далекого
порядку у просторовім розташуванні атомів) $2D$ -системи, насампе-
ред, через такі (довгохвильові) теплові флюктуації її далекого пози-
ційного порядку, який описується двокомпонентним параметром,
що призводять до обнуління його середнього (власне кажучи, рівно-
важного) значення (і до «розтоплення» й ізотропізації системи) за
будь-яких ненульових температур, зокрема, й через середньоквадра-
тичні (коливні) відхили (у площині) взаємодіючих атомів від їх по-

ложень рівноваги у $2D$ -системі, які, хоча й вельми поступово (логаритмічно), але ж збільшуються зі зростанням її розмірів. Проте, пізніше той же Пайєрлс визнав [9], що ті висновки не завжди є адекватними (див. [10–15] і посилання там), оскільки не було враховано наявність далекосяжних кореляцій хоч би між напрямками локальних «кристаліграфічних» осей (бодай за відсутності далекого трансляційного порядку), а тому й не обговорювалися наслідки далекого орієнтаційного, а взагалі-то «топологічного», порядку у сукупності «зв'язків» між атомами, що сусідять, як необхідної другої складової далекого трансляційного атомового порядку, для «кристалізації» дискретної структури і виникнення анізотропії властивостей $2D$ -системи (зокрема, у стані квазидалекого позиційного порядку, як завжди, з близьким порядком у просторовім розподілі атомів). На це маємо зважати, розглядаючи впорядкування навіть просторово однорідної (в середньому) $2D$ -системи частинок, насамперед, неточкових і твердих, з далекодіючими й неізотропними (зокрема, напрямленими ковалентного типу) «зв'язками». До речі, на відміну від тривіальних температурного й розмірного факторів («лінійного» та «логаритмічного» відповідно), критичний (й «обернений») вплив на порядок величин зазначених середньоквадратичних теплових зміщень атомів у $2D$ -площині мають також міцність («потужність») міжатомових «зв'язків» (типу C–C), а головне, їх жорсткість («неперегинність» чи то незламність). І задля кількісної коректності відповідні обмеження треба брати до уваги в узагальнювальних умовиводах. Характерні віддалі, на яких підтримується позиційний порядок, тобто кореляційні довжини (взагалі-то, дві), — нескінченні чи то скінченні, але можуть виявитися надзвичайно великими; і якщо вони перевищують розмір $2D$ -зразка, що розглядається, навіть той факт, що ці віддалі скінченні, може перестати бути істотним.

З іншого боку, теплові флюктуації, які можуть виникати й у перпендикулярнім до графенового шару напрямку вже під час синтези, здатні призводити до його трансформації у інші алотропні модифікації вуглецю. Тим не менш, одержання в подальшому графенових та інших (умовно) стабільних двовимірних ґратниць скінченних розмірів [16] свідчить про можливість створення нового класу матеріалів на їх основі, що є перспективним у технологічній плані.

Леґування (допування) графенового шару, наприклад, атомами заміщення (В [17, 18] чи N [19]), може бути стабілізуючим 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 актуальним, адже встановлено, що графен — не лише найміцніший (за певних умов на Землі) матеріал, а й найкращий (за кімнатної температури) провідник [20]. Зокрема, леґування змінює графенову зонну електронну структуру, яка істотно залежить від порядку,

за яким взаємно розташовані атоми заміщення, а тому й електричну провідність. Доцільно розуміти, що неоднорідності леґованої графенової структури спричиняють появу додаткових каналів розсіяння електронів провідності і відповідне зменшення електричної провідності. На це обов'язково потрібно зважати при доцільнім проектуванні наноелектронних пристроїв на графеновій основі.

Відкриття ж надпровідності в CaC_6 [21–23] свідчить про те, що для відповідних прошарків графітових сполук можливе досягнення критичних температур надпровідності T_c аж до 15 К. Наявність графенових монопрошарків [24, 25] та можливість осадження на них домішкових атомів суттєво розширили число прошарків графітових сполук. Дійсно, обмеження для осадження атомів на графен є «м'якшими», аніж для осадження на графітові прошарки [26]. Це означає, що для леґованої графенової структури T_c може виявитися навіть вищою [26]. Зокрема, як свідчать експериментальні дані з кутової фотоемісії [27], висока критична температура надпровідності для високолеґованої кальційом графенової структури зі складом CaC_6 спричинюється суттєвим зростанням електрон-фононної взаємодії. Натомість експериментальні [28–31] й теоретичні [32–34] результати засвідчують, що низький рівень леґування графенового шару атомами К не призводить до високої T_c .

У цьому огляді спочатку розглядаються й узагальнюються відомі експериментальні дані стосовно вивчення структури, метод синтези, електронних і механічних властивостей графенових систем, що уможливають їх подальше використання у функціональному матеріалознавстві та наноелектроніці. Потім наводяться результати теоретичного (статистично-термодинамічного й симетрійного) підходу до передбачення можливих впорядкованих розподілів атомів заміщення по вузлах щільникової (графенової) ґратниці, зокрема, із застосуванням умов їх (низькотемпературної) стабільності.

2. ДОСЛІДЖЕННЯ ПАРАМЕТРІВ СТРУКТУРИ

Графенова ґратниця є двовимірною «щільниковою» структурою з правильних шестикутників (рис. 2, *a*). Середня відстань між найближчими вузлами (чи то атомами С) у таких гексагонах складає $a_0 \cong 0,142$ нм [6]. Графенову ґратницю зручно розглядати, як дві взаємно проникні еквівалентні гексагональні підґратниці Браве, що зміщені одна відносно другої на вектор $\mathbf{h} = \mathbf{a}_1/3 + 2\mathbf{a}_2/3$, де \mathbf{a}_1 і \mathbf{a}_2 — основні вектори трансляції вздовж напрямків $[1\ 0]$ і $[0\ 1]$ косокутної пласкої системи координат (рис. 2, *a*). Параметер трансляції графенової ґратниці — $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = \sqrt{3}a_0$, що становить $\cong 0,246$ нм.

У примітивній елементарній комірці $ABCD$ («об'ємом», тобто площею, $|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2| = \sqrt{3}a^2/2 = 3\sqrt{3}a_0^2/2$) графенової ґратниці знаходяться два вузли (рис. 2, *a*). Положення кожного вузла \mathbf{r} характери-

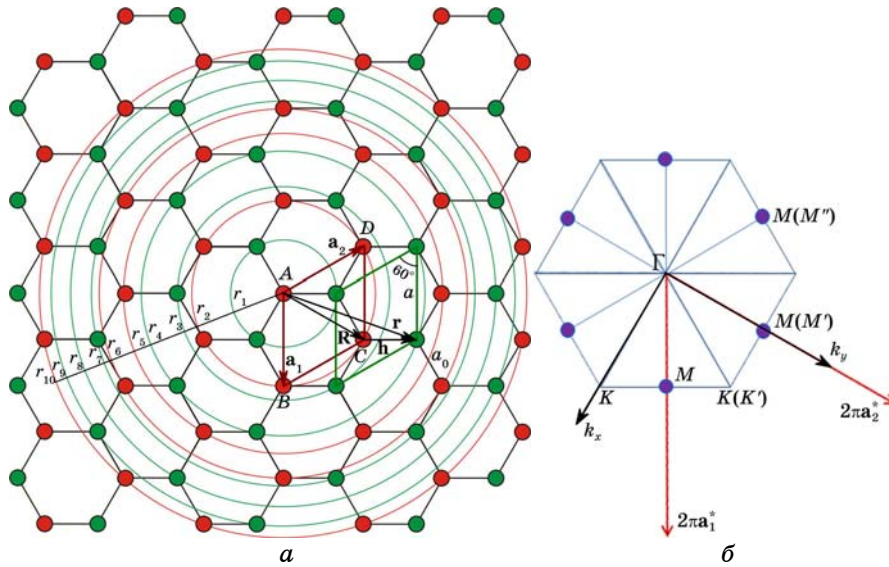


Рис. 2. (а) Шільниковна ґратниця; \mathbf{a}_1 і \mathbf{a}_2 — її основні вектори трансляції; $ABCD$ — примітивна елементарна комірка ґратниці, a — її параметр; a_0 — відстань між найближчими вузлами; кола позначають перші десять координатних «сфер» (окружностей) відносно початку (у вузлі A) косокутної системи координат. (б) Перша Бріллуєнова зона оберненого простору шільникової ґратниці, де Γ , $\{M, M', M''\}$ і $\{K, K'\}$ — її (нееквівалентні) точки високої симетрії; \mathbf{a}_1^* і \mathbf{a}_2^* — основні масштабні вектори оберненої ґратниці.

зується сумою двох векторів: $\mathbf{r} = \mathbf{R} + \mathbf{h}_p$; вектор \mathbf{R} визначає початковий («нульовий») вузол примітивної елементарної комірки, в якій знаходиться зазначений вузол, а вектор \mathbf{h}_p — положення вузла p -ої підґратниці ($p = 1, 2$) відносно «нульового» вузла комірки. Оскільки початок системи координат співпадає з одним із вузлів, то з рис. 2, а легко бачити, що для першої підґратниці $\mathbf{h}_1 = \mathbf{0}$, а для другої $\mathbf{h}_2 = \mathbf{h}$. Радіус-вектор \mathbf{R} визначається основними векторами трансляції: $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2$, де n_1, n_2 — цілі числа.

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

Зазначимо, що під час синтезу окрім одношарової графенової структури утворюються наномасштабні структури з більшою кіль-

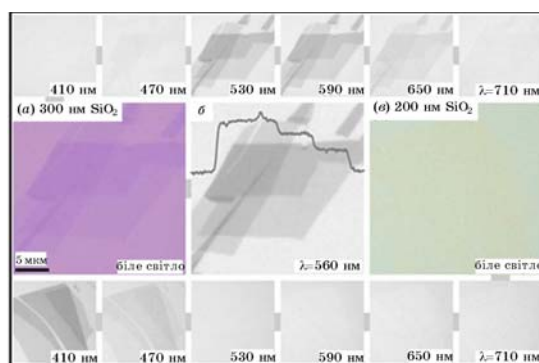


Рис. 3. Зображення «графен на підложжі SiO_2 »: (а) біле світло, товщина діелектрика — 300 нм; (б) зелене світло, товщина діелектрика — 300 нм; (в) біле світло, товщина діелектрика — 200 нм [35].

кістю шарів. Оскільки властивості наноструктур, які містять один, два або більше шарів, суттєво різняться, важливою задачею є візуалізація і відокремлення саме одного графенового шару. Не зважаючи на графенову товщину в діаметер одного атома С, в окремих випадках вдається розрізнити наноструктури з різною кількістю шарів за допомогою оптичного мікроскопу [35, 36]. Якість зображення істотно залежить від товщини діелектрика і довжини використаної світлової хвилі. Оптимальним є спостереження системи «графен на підложжі SiO_2 товщиною 300 нм» саме зеленим світлом (зміна товщини навіть на 5% суттєво впливає на контрастність; рис. 3).

Величина інтенсивності світла, яке пройшло крізь графен, зменшується на 2,3%. Якщо розділити це значення на π , одержимо $\cong 1/137$ — сталу тонкої структури. Отже, графенова оптична прозорість визначається виключно фундаментальними сталими [37, 38].

Потужнім інструментом характеристики графенової структури че-

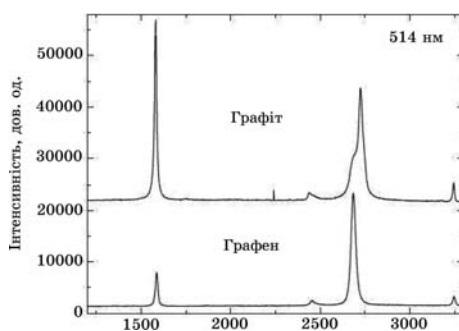


Рис. 4. Графенові й графітові спектри КРС (довжина хвилі лазерного збудження — 514 нм) [39].

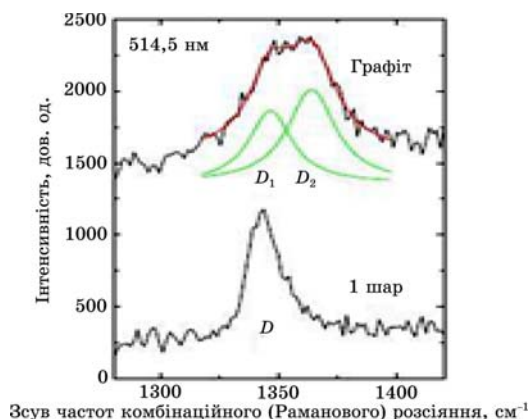


Рис. 5. Вигляд D -моди для графенового шару та її розщеплення для графіту (довжина хвилі лазерного збудження — 514 нм) [39].

рез її коливний спектр є спектроскопія комбінаційного розсіяння (КРС) [39]. На рисунку 4 для порівняння наведено графенові й графітові височастотні спектри КРС. Фундаментальними частотами для цих наноструктур є 1580 см^{-1} (G -мода) і 2700 см^{-1} (G' -мода), які, як видно, різняться між собою за величиною інтенсивності. Варто зазначити, що у спектрах, що реєструються поблизу краю зразків, проявляється також характеристична D -мода (1350 см^{-1} ; рис. 5).

Рисунок 6 демонструє, що зі збільшенням кількості графенових шарів у зразку вихідне значення частоти G' -моди (для одного шару) зростає, а починаючи з п'яти шарів, напівширина цієї моди та її час-

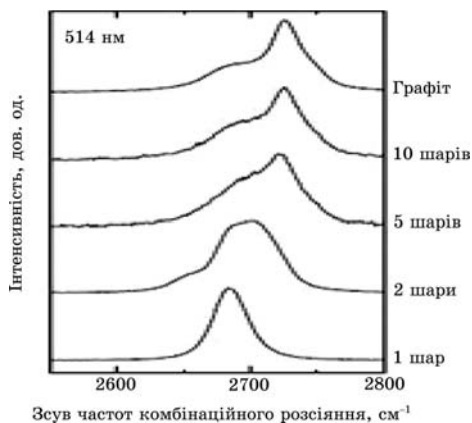


Рис. 6. Порівняння величин інтенсивності та частоти G' -моди в залежності від кількості графенових шарів у зразку (довжина хвилі лазерного збудження — 514 нм) [39].

тота майже не змінюються й подібні до графітових. Це дозволяє однозначно відрізнити один графенів шар від двох, п'яти чи більше шарів. Отже, за допомогою КРС вдається визначити кількість графенових шарів у зразку, що важливо знати під час їхньої синтези.

Особливості графенової будови вивчали за допомогою сканівної тунельної мікроскопії [40–42], диференціальної пропускної оптичної [43, 44] та інфрачервоної [45–48] спектроскопій.

Зазначимо зацікавлено, що у вуглецевих нанорурках домішкові атоми можуть утворювати два типи виявлених структур: графітоподібну та піридиноподібну структуру заміщення [49].

3. МЕТОДИ ВИГОТОВЛЕННЯ

Усі методи синтези графенових шарів можна поділити на чотири групи: мікромеханічне відщеплення відлущенням, хемічне випаровування, епітаксіальне вирощування і обробка колюїдних суспензій на основі оксиду графіту. Найпростіша з них — мікромеханічне відлущення. Саме за допомогою цієї методи й було вперше одержано графен [1]. Якість плівок (рис. 7) виявилася високою, що дозволило одразу виконувати експериментальні дослідження їх. Техніка виготовлення таких плівок на диво проста: від високоорієнтованого піролітичного графіту (ВПГ) за допомогою липкої стрічки відщеплюють тонкі плівки (скотч-метода). Потім стрічка притискується до підложжя з SiO_2 . На підложжі залишаються графітові плівки, серед яких присутні й ділянки з товщиною лише в один шар. За допомогою атомового силового мікроскопу (АСМ) вдається визначити розташування і кількість графенових шарів [50].

Ще один спосіб одержання графенового шару за допомогою мікромеханічного відлущення полягає у нанесенні на підложжя оксиду

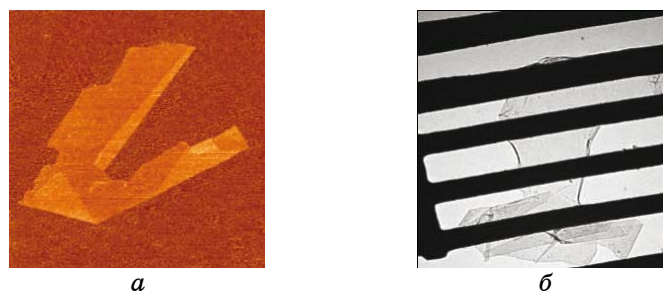


Рис. 7. Графенове зображення (а), одержане за допомогою АСМ, де найтемніша ділянка — SiO_2 -підложжя, «помаранчеві» ділянки (темніші в чорно-білих кольорах) — графен товщиною 0,6 нм, а «жовтогарячі» (світліші в чорно-білих кольорах) — графен товщиною 1,2 нм. Підвішений на металевому каркасі графенів шар (б) [50].

кремнію проміжного шару епоксидного клею, на який із застосуванням пресу притискують пластинку графіту, з якої потім за допомогою липкої стрічки знімають зайві шари [51]. Одержані зразки обробляють за допомогою електронної літографії чи реактивного плазмового щавлення. Недоліком цієї методи є, перш за все, неспроможність створення графенового шару заданих розмірів і форми. Максимальний розмір графенових зразків обмежується декількома десятками мікрометрів, що є достатнім для досліджень їх електрофізичних властивостей, але замалим для практичного використання. Крім того, є проблема оборотності процесу: графени можуть знову злипатися між собою, утворюючи багат шарові структури.

Окиснений графенів шар є гідрофільним матеріалом, що дозволяє створювати кольоїдні суспензії, використовуючи різноманітні органічні розчинники. Утворити оксид графіту можна, використовуючи сильні кислоти чи окиснювачі. Процес дозволяє контролювати ступінь окиснення. В залежності від цього у графіті змінюється міжшарова відстань (до 1,2 нм або більше). За допомогою оброблення суспензії ультразвуком або довготривалого змішування можна відділити графен — один шар від інших. Окиснені графенові шари набувають негативного заряду, що перешкоджає їх повторному злипанню. Подальша фільтрація дозволяє створити, наприклад, листо-подібні матеріали [2–5]. Для поліпшення властивостей зразків виконують процедуру відновлення. Є два способи: термічне або хемічне відновлення. Висушування графенових зразків виконують за різних температур. З одного боку, чим вища температура, тим кращою є її провідність зразків [2, 5]. З іншого боку, за високої температури зростає ймовірність їх руйнування. Як хемічні відновники найчастіше використовують гідрокінон [1], гідразин [7] та диметилгідразин [8]. Використовування гідразину і графенове відновлювання до рівня $\text{pH} = 10$ видозмінювало карбоксильні групи, надаючи їм електронегативного заряду, що у подальшому перешкоджало злипанню графенових шарів при обробці внутрішніх шарів графіту [2]. Надлишок гідразину був видалений за допомогою діалізи. Після сушіння й фільтрації одержували лист на графеновій основі, електропровідність якого складала близько 7200 См/м .

Додавання до графітового порошку (розмір гранул $> 150 \text{ мкм}$) органічного розчинника N-метилпіролідину [51] призводить до утворення графенових зразків, переважно одно-, дво- чи тришарових. Одержану після дії розчинника суспензію центрифугували, а потім піддавали фільтрації. Масова доля одношарових графенових зразків по відношенню до загальної маси графіту складала приблизно 1%. При неодноразовому повторенні процедури можливо досягти графенового виходу на рівні 7–12% від загальної маси.

Результати синтези графенових зразків на поверхні SiC шляхом високотемпературного відпалювання [52] свідчать про можливість

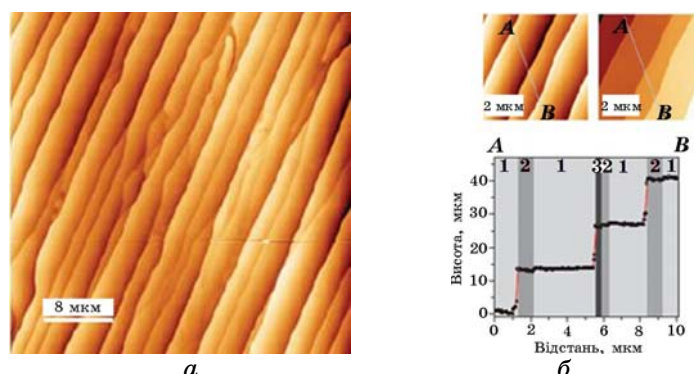


Рис. 8. Графенове зображення (а), одержане за допомогою АСМ. Праворуч показано (б), як змінюється кількість графенових шарів в залежності від довжини зразка [52].

одержання графенових плівок шириною 3 мкм і довжиною більше 50 мкм. Для цього зразок SiC відпалювали за температури 1650°C в аргоні під тиском у 900 Мбар. Завдяки східчастій структурі SiC, на її поверхні утворюються одношарові графенові плівки, які розділяються сходинками, вздовж яких утворюються також дво- й тришарові графенові ділянки (рис. 8). Графен формується завдяки випаровуванню Si з поверхні зразків. Важливо зазначити, що відсутність аргону призводить до збільшення випаровування, внаслідок чого поверхня стає більш неоднорідною, а власне графенові ділянки обмежені розміром до 30–200 нм [1, 8].

Для одержання графенових зразків запропоновано методику електростатичного осадження [53]. Спочатку зразок ВПГ очищають скотч-методом та розміщують на підложжі SiO₂. Його протилежний бік підключають до мідної електроди. Іншу електроду підключають до платівки з лосняку, на якій розташовується підложжя. Найменша товщина одержаних зразків складає 0,8 нм, що відповідає одношаровим графеновим зразкам. Перевагою цієї методики є можливість контролювання кількості графенових шарів в одержаних зразках (в зазначеній роботі товщина варіювалася від 1 до 22 шарів).

Отже, наявні методи синтезу графенових зразків дозволяють одержувати цей унікальний матеріал у необхідній кількості для детального вивчення його фізичних та механічних властивостей.

4. ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ

Кожний атом С у графеновій ґратниці має чотири валентних електрони, три з яких утворюють гібридизовані sp^2 -орбіталі (і створюють ковалентні зв'язки з трьома сусідами у площині), а четвертий —

$2p_z$ -орбіталю, яка відповідає за зв'язки між шарами у графіті та за утворення графенових енергетичних зон. Саме взаємодія цього π -електрона з електронами графенової ґратниці надає їй (та спорідненим системам) унікальні фізичні властивості.

За певних векторів квазіімпульсу $\hbar\mathbf{k}$ ($2\pi\hbar$ — Планкова стала) валентна зона «змикається» з зоною провідності [54]. Відповідні Декартові компоненти k_x і k_y визначають положення так званих Діракових точок — точок K й K' високої симетрії у Бріллюєновій зоні (рис. 2, б).

Спочатку в наближенні сильної взаємодії електронів найближчих атомів-сусідів [55], а потім і незалежно від типу наближення було показано [56], що дисперсійні криві енергій $E_{\mathbf{k}}$ електронів провідності (рис. 9) у поодинокому графеновому шарі, який є дводолінним напівметалом чи то напівпровідником з нульовою забороненою зоною, мають лінійний характер поблизу Діракових точок, оскільки саме тут носії заряду, — власне електрони й електронні дірки, — описуються наступного типу доданками у Гамільтоніані графенової системи (за відсутності магнетного поля):

$$\Delta\hat{H}^{K,K'} \approx \hbar v_F \begin{pmatrix} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \boldsymbol{\sigma}^* \cdot \mathbf{k} \end{pmatrix} = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & k_x - ik_y & 0 & 0 \\ k_x + ik_y & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & k_x + ik_y \\ 0 & 0 & k_x - ik_y & 0 \end{pmatrix},$$

де $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x; \sigma_y)$ — вектор-рядок з двох (2×2) -матриць Паулі, які є операторами псевдоспіну (за аналогією зі спіном електрона у представленні, коли той паралельний вісі Oz), але тут не мають відношення до спіну електрона, а відображають внесок двох графенових підґратниць у формування 2-компонентної хвильової функції частинки. За аналогією з рівнянням Дірака–Вейля для безмасових квазичастинок, незалежна від квазіхвильового вектора-стовпця $\mathbf{k} = (k_x; k_y)^T$ швидкість носіїв заряду на «поверхні» Фермі $v_F \cong c/300$ виступає як швидкість світла c , а спін електронів замінюється псевдоспіном,

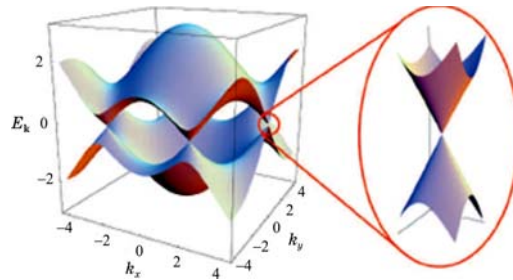


Рис. 9. Графенова зонна електронна структура. У вставці зображено сектор спектру, де валентна зона має спільну із зоною провідності точку [54].

компоненти якого відповідають двом різним графеновим підґратницям. Тоді в обох різних долинах поблизу високосиметрійних точок K і K' закон дисперсії енергій має «конусоподібний» вигляд:

$$E_{\mathbf{k}} \approx E_{\mathbf{k}^{K,K'}} \pm \hbar v_F \sqrt{(k_x - k_x^{K,K'})^2 + (k_y - k_y^{K,K'})^2} ;$$

позитивні значення енергії відповідають зоні провідності, а негативні — валентній зоні. Якщо рівень Фермі знаходиться вище (нижче) Діракової точки, зона провідності заповнюється електронами (валентна зона заповнюється дірками). Поблизу рівня Фермі «працює» Діракове рівняння, а хвильова функція квазічастинок має ефективно спірну двокомпонентну структуру через внески обох підґратниць.

Оскільки носії заряду з нульовою ефективною масою описуються Діраковим рівнянням, їх властивістю неодмінно має бути наявність циклотронної маси m^* у магнетному полі. Зв'язок між m^* і концентрацією графенових носіїв заряду n визначається співвідношенням:

$$m^* \cong \hbar \sqrt{\pi n} / v_F .$$

Відповідні графіки залежності $m^*(n)$ для електронів та дірок [28] наведено на рис. 10.

Іншою характерною графеновою особливістю є прояв квантового Голлового ефекту [57]. У сильних поперечних магнетних полях (з індукцією $B \geq 10$ Тл) енергія рівнів Ландау квантується [58]:

$$E_{\pm N} = \pm v_F \sqrt{(2N + 1 \pm 1) e \hbar B} .$$

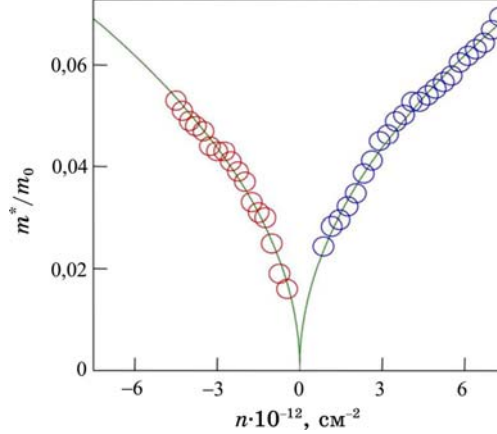


Рис. 10. Залежність циклотронної маси, нормованої на масу спокою вільного електрона m_0 , від концентрації електронів («позитивна» концентрація) і дірок («негативна» концентрація). Кругечки відповідають експериментальним даним, а суцільні лінії — теоретична апроксимація [28].

Тут є й нульовий рівень енергії, що відповідає $N = 0$ і належить валентній зоні й зоні провідності одночасно (N — цілі індекси електронних рівнів Ландау; для $N \gg 1$ $E_{\pm N} \cong \pm \vartheta_F \sqrt{2Ne\hbar B}$). Завдяки безмасовості графенових електронів провідності саме у відповідних Діракових точках стається зсув цілочислової послідовності кроків квантування поперечної (Голлової) провідності σ_{xy} на $1/2$ з фактором $4e^2/h$, «оновленим» чотирократним («дводолинове×двоспінове») виродженням:

$$\sigma_{xy} = \pm(N + 1/2) 4e^2/h ,$$

і така провідність набуває напівцілих значень в одиницях $4e^2/h$ [59].

Ще один теоретично передбачений квантовий ефект, який реалізується у графеновімі шарі (через збережуваність спіральності чи то хіральності — проекції псевдоспіна на напрямок руху квазічастинок), — це парадокс Кляйна [60]. Оскільки «релятивістські» квазічастинки здатні долати високі потенціальні бар'єри, то, практично, втрачається можливість контролювати (локалізувати) квазічастинки у графеновімі шарі за допомогою електричного поля, що ускладнює створення графенових транзисторів на основі p – n -переходу.

Експериментальні мірювання показали, що графен характеризується надзвичайно високою рухливістю електронів за кімнатної температури ($15000 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) [50]. Рухливість електронів і дірок практично не залежить від температури в інтервалі 10–100 К, що свідчить про домінування механізму розсіяння на дефектах [62]. Відпал графенового зразка дозволяє збільшити рухливість носіїв зарядів у ньому до величини $200000 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [61, 63, 64] (рис. 11). В окисдованому графеновому зразку значну роль у зменшенні рухливості відіг-

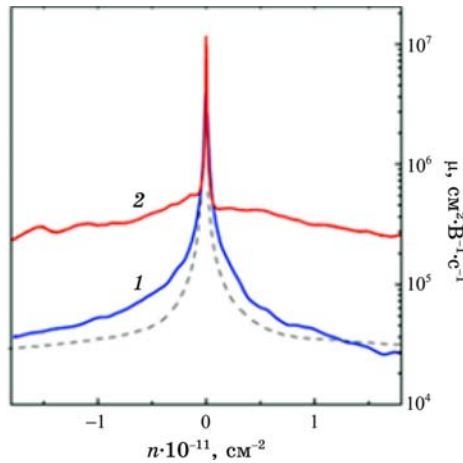


Рис. 11. Рухливість графенових носіїв заряду в залежності від їх концентрації до (1) та після (2) відпалу [61].

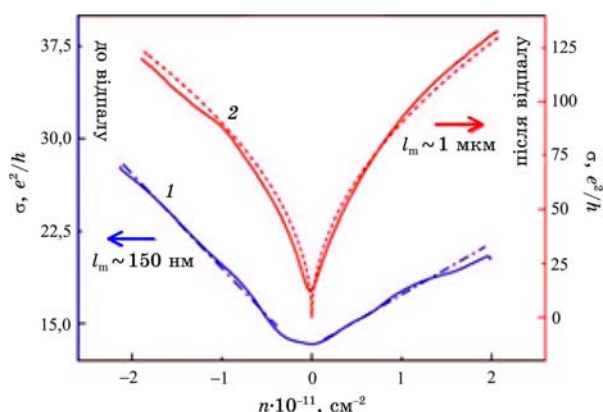


Рис. 12. Графенова провідність до (1) та після (2) відпаду в залежності від концентрації носіїв заряду [63].

рають захоплені носії заряду [65]; внаслідок впливу фононного розсіяння її верхня межа сягає лише $40000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [66]. Велике значення рухливості (та її балістичний характер) зберігається за високих значень концентрації носіїв заряду, але зменшується у випадку допущання. Дослідження впливу домішок на графенову провідність [67] засвідчило, що навіть для хемічних домішок у концентраціях, які перевищують 10^{12} cm^{-2} , відсутні помітні зміни в рухливості носіїв заряду. Всупереч майже відсутності носіїв заряду поблизу Діракових точок, графен все ж виявляє мінімальну провідність $\cong 4e^2/h$ [65, 68] і більше (в залежності від концентрації домішки). Графік залежності графенової провідності від концентрації носіїв заряду наведено на рис. 12. Зазначимо, що вільний пробіг носіїв заряду у графенові шарі після відпаду зростає приблизно зі 150 нм до 1 мкм.

Густина носіїв заряду визначається з рівняння

$$n = C_g V_g / e,$$

де $C_g = 1,15 \cdot 10^{-8} \text{ Ф/см}^2$, через закривну напругу V_g .

Залежність питомого опору ρ графену від температури і закривної напруги V_g представлено на рис. 13. За низьких T залежність $\rho(V_g, T)$ має лінійний характер; при зростанні температури її поведінка стає нелінійною, суттєво видозмінюючись із V_g . Таку поведінку можна описати виразом для $\rho(V_g, T)$ у вигляді суми трьох доданків [66]:

$$\rho(V_g, T) = \rho_0(V_g) + \rho_A(V_g, T) + \rho_B(V_g, T);$$

тут $\rho_0(V_g)$ — залишковий питомий опір за низьких температур; $\rho_A(V_g, T)$ — внесок, обумовлений розсіюнням на акустичних фононах [69, 70]; $\rho_B(V_g, T)$ — високотемпературний внесок.

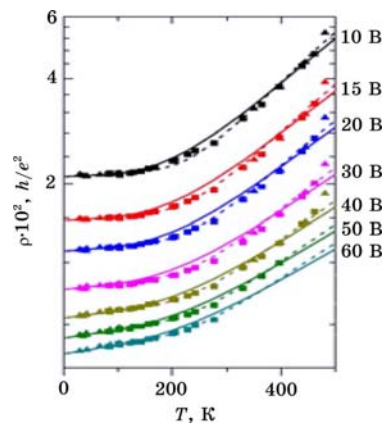


Рис. 13. Залежність графенового питомого опору від температури за різних значень закривної напруги. Точки — експериментальні дані, а суцільні лінії — теоретична апроксимація [66].

Отже, графенів опір є меншим, аніж відповідне значення для срібла, яке донедавна вважалось таким, що характеризується найменшим питомим опором за кімнатної температури.

Графен є ідеальним наноматеріалом для спітроніки завдяки слабості (власне спин-орбітальної) взаємодії спінових магнетних моментів електронів, що рухаються, з внутрішньогграфеновим неоднорідним електричним полем і майже відсутності ядрових магнетних моментів вуглецю. Упорскування електричного спінового струму у графен за кімнатної температури було зареєстровано у роботі [71].

Унікальні й дивовижні електронні властивості стимулюють дослідників до створення на графеновій основі надмініятурних транзисторів. Перший такий транзистор із закривкою був виготовлений методом електронної літографії [72]. Оскільки парадокс Кляйна не дає змоги керувати рухом електронів за допомогою закривної напруги, досліджувалася інша концепція транзистору, який містить квантову точку (рис. 14) [73].

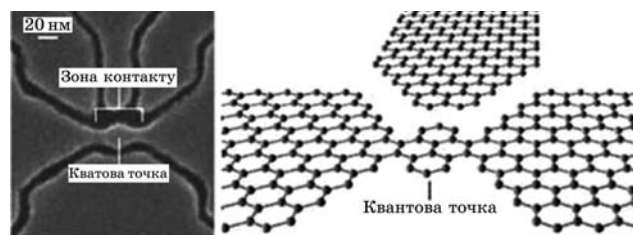


Рис. 14. Схематичне зображення одноелектронного транзистора з квантовою точкою посередині [73].

В основі роботи графенового одноелектронного транзистора лежить ефект Кульонового блокування: при проходженні електроном потенціального бар'єру з'являється напруга, яка перешкоджає руху наступних частинок (як результат Кульонового відштовхування електронів). Внаслідок блокування черговий електрон пройде лише тоді, коли попередній віддаляється від перехідної межі. В результаті з'являється можливість керувати напівпровідниковими приладами за допомогою одного електрона. Таким чином можна істотно зменшити закривну напругу. Передбачається, що пристрої на основі одноелектронних графенових транзисторів будуть характеризуватися високою чутливістю, швидкісними показниками і, головне, розмірами і роботою за кімнатної температури.

Головна проблема у створенні транзистора полягає у відсутності забороненої зони для графенового шару. Для її створення необхідно модифікувати графенову електронну структуру. Цього вдається досягти за рахунок хемічної модифікації, наприклад, легуванням легкими атомами, або вирощуванням графенових шарів на поверхні металів. Використовуючи нікель або рутеній як підложжя, можна досягти значення енергетичної щільності розміром близько 2 еВ, у той час як іридій не дає бажаних результатів [74]. Кремнійове підложжя забезпечує відкриття забороненої зони не більше, як на 0,26 еВ [75], що також є недостатнім для бажаної зміни опору. Інший шлях полягає у механічній модифікації: розтяг графенового шару [76, 77] або створення нанострічки на його основі. Аналогічно до нанорурок, стрічки характеризуються різною величиною забороненої зони в залежності від їх довжини, ширини й морфології країв [78–80].

Також графен можна використовувати як елемент для зберігання й обробки інформації [81]. Аналогом «одиниця/нуль», як основних параметрів запису даних, виступає зміна такої графенової характеристики, як провідність/опір. Фероелектрик, нанесений зверху графенового шару, дозволяє керувати пам'яттю за допомогою зовнішнього електромагнетного поля.

Насамкінець розділу відзначимо вагомі теоретичні результати, яких було одержано В. М. Локтевим, Ю. В. Скрипником та В. П. Гусиніним зі співавторами [82–95], стосовно пояснення особливостей електронної структури й атипових електричних і магнетних властивостей модельних систем графенового типу: не лише чистих, а й легованих невпорядкованими домішками.

5. МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Для дослідження власне графенових механічних характеристик необхідно використовувати чистий матеріал або хоча б максимально позбавлений дефектів. Крім того, атомарна товщина зразка вимагає високої точності у мірянні величини деформації та прикла-

деної сили. З урахуванням цього було використано наступну методику [96]: досліджували графенів шар розміром 5×5 мм на підложжі, у якому періодично розташовувалися отвори діаметром 1,5 та 1 мкм і глибиною 0,5 мкм. У центрі ділянки над отвором розміщували діамантову голку (діаметер голок, які використовували в експерименті, становив 27,5 і 16,5 нм) та поступово опускали її. Розрив графенового шару відбувався при опусканні голки на 20–100 нм. Відповідні значення граничних сил для голок малого й великого діаметрів складали 1,8 та 2,9 мкН.

У випадку непружної деформації ϵ , тобто вже нелінійної механічної напруги

$$\sigma = E\epsilon + D\epsilon^2,$$

було одержано наступні значення модуля Юнга і модуля пружності вищого порядку відповідно: $E = 1,0 \pm 0,1$ ТПа, $D = -2,0 \pm 0,4$ ТПа (за товщину графенового шару брали значення 0,335 нм, що дорівнює відстані між шарами у графіті). Отже, саме графен є найміцнішим і найтвердішим матеріалом серед усіх відомих матеріалів на Землі.

Експериментальні дослідження [97] виявили, що через теплові флюктуації на графенові шарі спонтанно виникають вигини лінійним розміром у 5–10 нм. Така горбкуватість типу «бриж» заввишки у 0,1 нм на графенові шарі підтверджується даними чисельного моделювання [98]. Очікується, що ці «брижі» обмежують теплові зміщення атомів у перпендикулярнім до шару напрямку і зрештою сприяють термодинамічній стабільності й цілісності графенової ґратниці, де за кімнатної температури не утворюються навіть топологічні дефекти типу кілець Стовна–Уельса «5–7–7–5» (наприклад, з двох шестикутніх бензольних кілець одне п'яти- і одне семикутне).

Кристалографічна орієнтація графенового краю має суттєвий вплив на його електричні властивості [99]. Якщо графенів край має переважно зигзагоподібну структуру, зразок демонструє металічний тип провідності. Навіть мала ділянка з таким краєм може змінити тип провідності на металічний за ширини нанострічок близько 5 нм.

Для дослідження еластичності графенового зразка його розміщували на підложжі з отворами і направляли газ всередину мікропорожнин, закритих графеновим шаром [100]. Створивши різницю тисків, за допомогою АСМ реєстрували величину відхильної сили. Графенів шар продовжував деформуватися до тиску в декілька атмосфер без руйнування. Було встановлено, наприклад, що гелій не проникає крізь графенів шар взагалі. Така графенова мембрана здатна створювати особливий бар'єр для речовин. З іншого боку, утворивши отвори певного діаметра у графеновій мембрані, можна використовувати цю систему для дослідження проходження через отвір поодиноких атомів чи йонів, що важливо, наприклад, у біофізиці мембран.

6. ВЗАЄМОДІЯ З МОЛЕКУЛЯМИ РЕЧОВИНИ

Графенова взаємодія з молекулами газів дозволяє створити на її основі сенсори надзвичайно високої чутливості. Дослідження [67] виявили, що цей наноматеріал здатний детектувати навіть поодинокі молекули. Принцип дії такого детектора полягає у взаємодії адсорбційних молекул з графеновим шаром, площа якого відіграє роль донора чи акцептора. Ця взаємодія призводить до зміни концентрації носіїв і, відповідно, графенової провідності. Результат графенової взаємодії з молекулами NH_3 , CO , H_2O і NO_2 наведено на рис. 15.

Аналіза за допомогою чисельного моделювання надає відомості про оптимальне розташування та орієнтацію молекул під час адсорбції [101–104]. Графенову надчутливість обумовлено декількома факторами. Графен — двовимірний матеріал, у структурі якого відсутні ті «внутрішні» атоми, на яких адсорбція неможлива, тобто у цьому процесі задіяний весь зразок. Він має високу металічну провідність (кілька зайвих електронів істотно впливають на концентрацію його носіїв). Чим менше містить структурних дефектів зразок, тим менший «шум». Але графенові датчики здатні реєструвати не будь-які молекули, а лише ті, які адсорбуються. Незважаючи на таке, надвисока чутливість і мініатюрність таких датчиків дозволять знайти їм практичне застосування у різних технічних галузях.

У результаті графенової взаємодії з воднем площа вуглецю вкривається у шаховому порядку атомами H [105]. Одержані таким чином нові «двовимірні» (гофровані) кристалічні структури названо графанами (рис. 16). Електронно-мікроскопічні дослідження показу-

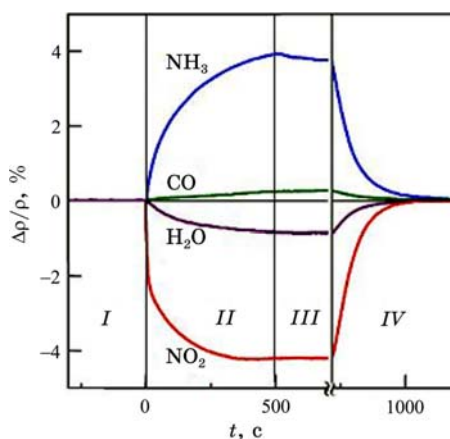


Рис. 15. Зміна провідності (у відсотках) з часом в умовах графенової взаємодії з молекулами NH_3 , CO , H_2O і NO_2 . Ділянка I — зразок, розташований у вакуумі, II — зразок в атмосфері гелію чи азоту, III — припинення адсорбції, IV — відпалювання за температури 150°C [67].

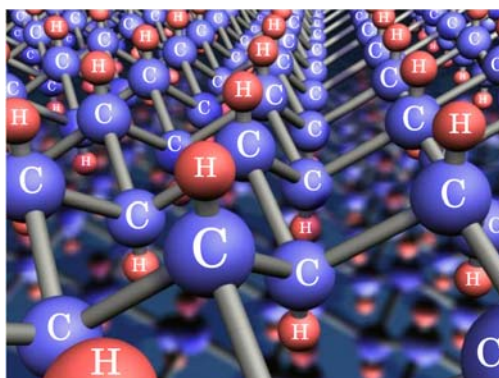


Рис. 16. Кристал графиту [105].

ли, що графен зберігає гексагональну структуру, але з дещо меншими геометричними параметрами. Головна його відмінність полягає у тому, що він — діелектрик. Зворотність процесу гідрогенізації дозволяє легко повертатися до вихідної графенової структури, не руйнуючи її, з відновленням параметрів ґратниці й провідності. Графенові листи можуть слугувати «сховищем» водню задля потреб енергетики.

7. СТРУКТУРИ ЗАМІЩЕННЯ НА ГРАФЕНОВІЙ ОСНОВІ

Можна очікувати, що «уведення» точкових дефектів, наприклад, заміщення у графен має термодинамічно стабілізувати одержану таким чином неідеальну двовимірну нанoeлектромеханічну (NEMS) систему у вільному від контакту з підложжям стані за певних крайових умов і ненульових температур. Розглянемо можливості «керування» (перерозподілом атомів заміщення по вузлах протягнутої, 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, фазову діаграму, характер фазових перетворень тощо) залежно від анізотропії тих взаємодій та їх короткосяжності чи далекосяжності [106–120]. Для дослідження Ізінґових моделей таких систем з дво-, три- чи чотиріспіновими взаємодіями було запропоновано різні теоретичні підходи, що ґрунтуються на: наближенні середнього поля [106], методах ренормгрупи у позиційнім просторі [107], інтерфейсу (Мюллер-Хартмана–Зіттартца) [108], Монте-Карло [107, 109], різних крайових умовах [110], точному обчисленні сингулярностей вільної енергії [113], скінченно-розмірному скейлінгу [114], наближеннях ефективного поля [118, 119], зокрема, з

кореляціями [120], та Церніке [120], техніці диференціальних операторів [120] тощо. Подальшу аналізу можна порівняти з деякими з них.

Моделі статистичної термодинаміки та фізичної кінетики далекого атомового («композиційного») порядку [121, 122] було застосовано для систем на основі щільникової ґратниці в роботах [123–126]. Вони ґрунтуються на *методі статичних концентраційних хвиль, наближенні самоузгодженого* (зокрема, «середнього») *поля та мікродифузійних рівняннях Онсаґероного типу*. Вже було одержано й проаналізовано одночастинкові ймовірнісні функції розподілу атомів (матричних C і легувальних A) по вузлах зазначеної ґратниці та вирази для конфігураційних вільних енергій (над)структур типу CA (стехіометрія $1/2$), C_3A (стехіометрія $1/4$) і C_7A (стехіометрія $1/8$). Проте, ще не розглядалися докладно ймовірнісні функції атомового розподілу і конфігураційні вільні енергії для (над)структур типу C_2A (стехіометрія $1/3$) і C_5A (стехіометрія $1/6$), не вивчалася проблема термодинамічної (та й енергетичної) стабільності всіх зазначених (над)структур заміщення на основі графенової ґратниці, стійких щодо антифазних зсувів, і не були визначені допустимі значення енергетичних параметрів міжатомових взаємодій, що забезпечують таку стабільність.

Умови хоча б низькотемпературної стабільності [127–129] проаналізуємо для двокомпонентних (над)структур на вузлах щільникової ґратниці. Задля цього для (над)структур типу CA , C_3A і C_7A , які «ґенеруються» M -зіркою квазіхвильового вектора $\mathbf{k}^M \{M, M', M''\}$ і/або $\mathbf{k}^\Gamma = \mathbf{0}$ (рис. 2, б), наведемо у компактному вигляді лише остаточні вирази їх конфігураційних вільних енергій, а для передбачених (над)структур типу C_2A і C_5A , які «ґенеруються» Діраковою K -зіркою квазіхвильового вектора $\mathbf{k}^K \{K, K'\}$ і $\mathbf{k}^\Gamma = \mathbf{0}$ (рис. 2, б), — ще й одночастинкові ймовірнісні функції розподілу атомів заміщення.

7.1. Статистично-термодинамічні моделі

7.1.1. Стехіометрія $1/2$

За крайових умов циклічності Борна–Кармана (тут і надалі) вирази для конфігураційнозалежних частин вільних енергій (на один вузол) (над)структур типу CA (рис. 17, а–в) мають вигляд [124, 125]:

$$\Delta F_1 = \Delta U_1 - T\Delta S_1 \cong \frac{1}{2}c^2\lambda_1(\mathbf{0}) + \frac{1}{8}(\eta_1^I)^2\lambda_1(\mathbf{k}^M) - T\Delta S_1(c, \eta_1^I), \quad (1a)$$

$$\Delta F_2 = \Delta U_2 - T\Delta S_2 \cong \frac{1}{2}c^2\lambda_1(\mathbf{0}) + \frac{1}{8}(\eta_2^I)^2\lambda_2(\mathbf{k}^M) - T\Delta S_2(c, \eta_2^I), \quad (1б)$$

$$\Delta F_3 = \Delta U_3 - T\Delta S_3 \cong \frac{1}{2}c^2\lambda_1(\mathbf{0}) + \frac{1}{8}(\eta_0^I)^2\lambda_2(\mathbf{0}) - T\Delta S_3(c, \eta_0^I), \quad (1в)$$

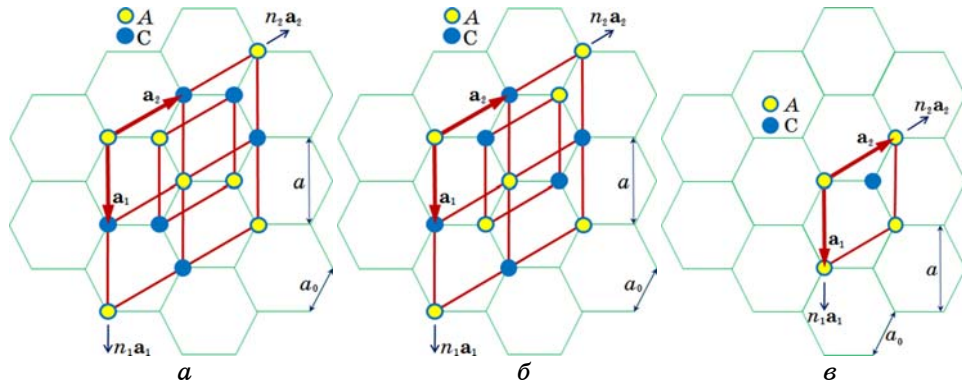


Рис. 17. Примітивні елементарні комірки надструктур зі стехіометрією 1/2 (описуються одним параметром далекого порядку).

де c — відносна доля вузлів щільникової ґратки, яких зайнято атомами легувальної домішки A ; $\lambda_1(\mathbf{0})$, $\lambda_2(\mathbf{0})$, $\lambda_1(\mathbf{k}^M)$, $\lambda_2(\mathbf{k}^M)$ — параметри міжатомових взаємодій (див. табл. 1), пов'язані з енергіями «змішання», які, в свою чергу, визначаються енергіями парних взаємодій атомів заміщення A і C [124, 125]; \mathbf{k}^M або $\mathbf{k}^\Gamma = \mathbf{0}$ — надструктурні квазіхвильові вектори оберненого простору (рис. 1, б), що «генерують» відповідну структуру. Тут і надалі η_σ^κ ($\sigma = 0, 1, 2$) — параметри далекого атомового порядку, а $\kappa = \text{I, II, III}$ зазначає їх кількість для даного типу (над)структури ($0 \leq \eta_\sigma^\kappa \leq 1$); T — абсолютна температура; ΔU — конфігураційна частина внутрішньої енергії; $\Delta S = \Delta S(c, \eta_\sigma^\kappa)$ — конфігураційна частина ентропії (вирази для неї див. у [124, 125]).

7.1.2. Стехіометрія 1/3

Одночастинкова ймовірнісна функція розподілу атомів A по вузлах структури за надструктурним типом C_2A , зображеної на рис. 18, а, —

$$\begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{3} \eta_1^{\text{I}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \left[\cos \left(2\pi \left(\frac{2}{3} n_1 - \frac{1}{3} n_2 \right) \right) + \cos \left(2\pi \left(\frac{1}{3} n_1 + \frac{1}{3} n_2 \right) \right) \right], \quad (2)$$

де n_1 і n_2 — цілі числа. Вона «генерується» Діраковими точками K (K'), характеризується одним параметром далекого порядку і набуває двох значень на вузлах ґратки: $c + 2\eta_1^{\text{I}}/3$, $c - \eta_1^{\text{I}}/3$. Конфігураційнозалежна частина вільної енергії (на один вузол) такої структури —

$$\Delta F_1 = \Delta U_1 - T \Delta S_1 \cong \frac{1}{2} c^2 \lambda_1(\mathbf{0}) + \frac{1}{9} (\eta_1^{\text{I}})^2 \lambda_2(\mathbf{k}^K) - T \Delta S_1, \quad (3a)$$

де $\lambda_1(\mathbf{0})$ і $\lambda_2(\mathbf{k}^K)$ мають вирази, яких наведено в табл. 1, а

$$\Delta S_1 = -\frac{1}{3}k_B \left[\left(c + \frac{2}{3}\eta_1^I \right) \ln \left(c + \frac{2}{3}\eta_1^I \right) + \left(1 - c - \frac{2}{3}\eta_1^I \right) \ln \left(1 - c - \frac{2}{3}\eta_1^I \right) + \right. \\ \left. + 2 \left(c - \frac{1}{3}\eta_1^I \right) \ln \left(c - \frac{1}{3}\eta_1^I \right) + 2 \left(1 - c + \frac{1}{3}\eta_1^I \right) \ln \left(1 - c + \frac{1}{3}\eta_1^I \right) \right]; \quad (36)$$

k_B — Больцманнова стала.

Одночастинкова ймовірнісна функція розподілу атомів A у структурі за надструктурним типом C_2A , зображених на рис. 18, б,

ТАБЛИЦЯ 1. Вирази для параметрів сферично-симетричних міжатомових взаємодій, де $\tilde{w}_{11}(\mathbf{k})$ і $\tilde{w}_{12}(\mathbf{k})$ — Фур'є-компоненти (для надструктурних зірок Γ , M , K квазіхвильових векторів \mathbf{k}^Γ , \mathbf{k}^M , \mathbf{k}^K відповідно) внутрішньопідгратницевих і міжпідгратницевих енергій «змішання» атомів (w_1, w_2, \dots в усіх координаційних «сферах») на вузлах цільникової ґратниці [124, 125, 130].

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

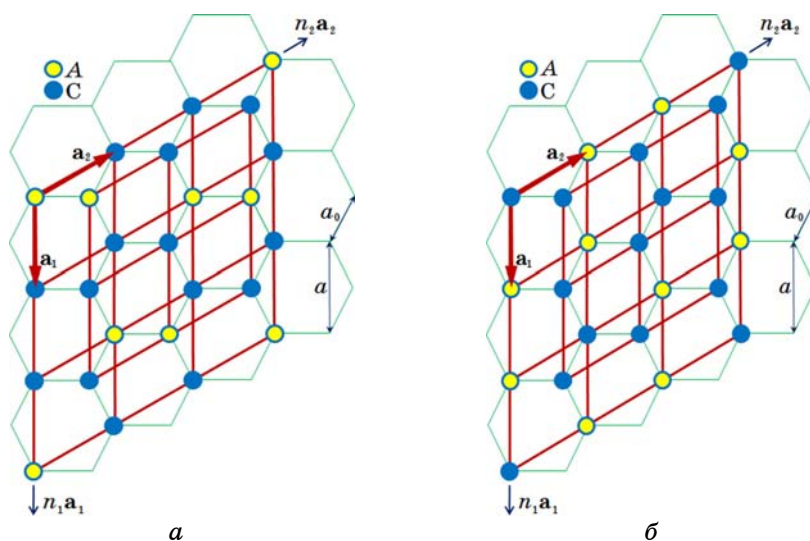


Рис. 18. Примітивні елементарні комірки надструктур зі стехіометрією 1/3 (описуються одним (а) чи трьома (б) параметрами далекого порядку).

$$\begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{3} \eta_0^{\text{III}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} - \frac{1}{6} \left[\eta_1^{\text{III}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \eta_2^{\text{III}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \right] \times \\ \times \left[\cos \left(2\pi \left(\frac{2}{3} n_1 - \frac{1}{3} n_2 \right) \right) + \cos \left(2\pi \left(\frac{1}{3} n_1 + \frac{1}{3} n_2 \right) \right) \right], \quad (4)$$

характеризується трьома параметрами далекого порядку і набуває чотирьох значень на всіх вузлах ґратниці, $c + \eta_0^{\text{III}}/3 - (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/3$, $c + \eta_0^{\text{III}}/3 + (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/6$, $c - \eta_0^{\text{III}}/3 - (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/3$, $c - \eta_0^{\text{III}}/3 + (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/6$. Конфігураційнозалежна частина вільної енергії (на один вузол) такої структури (рис. 18, б) —

$$\begin{aligned} \Delta F_3 &= \Delta U_3 - T \Delta S_3 \cong \\ &\cong \frac{1}{2} c^2 \lambda_1(\mathbf{0}) + \frac{1}{18} (\eta_0^{\text{III}})^2 \lambda_2(\mathbf{0}) + \frac{1}{36} [(\eta_1^{\text{III}})^2 + (\eta_2^{\text{III}})^2] \lambda_2(\mathbf{k}^K) - T \Delta S_3, \quad (5a) \end{aligned}$$

де $\lambda_1(\mathbf{0})$, $\lambda_2(\mathbf{0})$ і $\lambda_2(\mathbf{k}^K)$ мають вирази, яких наведено в табл. 1, а

$$\begin{aligned} \Delta S_3 &= -\frac{1}{6} k_B \left[\left(c + \frac{1}{3} \eta_0^{\text{III}} - \frac{1}{3} (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}}) \right) \ln \left(c + \frac{1}{3} \eta_0^{\text{III}} - \frac{1}{3} (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}}) \right) + \right. \\ &\quad \left. + \left(1 - c - \frac{1}{3} \eta_0^{\text{III}} + \frac{1}{3} (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}}) \right) \ln \left(1 - c - \frac{1}{3} \eta_0^{\text{III}} + \frac{1}{3} (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}}) \right) + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & +2\left(c + \frac{1}{3}\eta_0^{\text{III}} + \frac{1}{6}(\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})\right)\ln\left(c + \frac{1}{3}\eta_0^{\text{III}} + \frac{1}{6}(\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})\right) + \\
 & +2\left(1 - c - \frac{1}{3}\eta_0^{\text{III}} - \frac{1}{6}(\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})\right)\ln\left(1 - c - \frac{1}{3}\eta_0^{\text{III}} - \frac{1}{6}(\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})\right) + \\
 & +\left(c - \frac{1}{3}\eta_0^{\text{III}} + \frac{1}{3}(\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})\right)\ln\left(c - \frac{1}{3}\eta_0^{\text{III}} + \frac{1}{3}(\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})\right) + \\
 & +\left(1 - c + \frac{1}{3}\eta_0^{\text{III}} - \frac{1}{3}(\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})\right)\ln\left(1 - c + \frac{1}{3}\eta_0^{\text{III}} - \frac{1}{3}(\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})\right) + \\
 & +2\left(c - \frac{1}{3}\eta_0^{\text{III}} - \frac{1}{6}(\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})\right)\ln\left(c - \frac{1}{3}\eta_0^{\text{III}} - \frac{1}{6}(\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})\right) + \\
 & +2\left(1 - c + \frac{1}{3}\eta_0^{\text{III}} + \frac{1}{6}(\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})\right)\ln\left(1 - c + \frac{1}{3}\eta_0^{\text{III}} + \frac{1}{6}(\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})\right)\Big]. \quad (56)
 \end{aligned}$$

Як видно з табл. 1, для Діракових точок K (K'), що «генерують» (над)структури типу C_2A , $\tilde{w}_{12}(\mathbf{k}^K) = 0$, і тому $\lambda_1(\mathbf{k}^K) = \lambda_2(\mathbf{k}^K) = \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}^K)$.

7.1.3. Стехіометрія 1/4

Конфігураційнозалежні частини вільних енергій (на один вузол) для (над)структур типу C_3A , представлених на рис. 19, *a–в* [124, 125]:

$$\Delta F_1 = \Delta U_1 - T\Delta S_1 \cong \frac{1}{2}c^2\lambda_1(\mathbf{0}) + \frac{3}{32}(\eta_2^{\text{I}})^2\lambda_2(\mathbf{k}^M) - T\Delta S_1(c, \eta_2^{\text{I}}), \quad (6a)$$

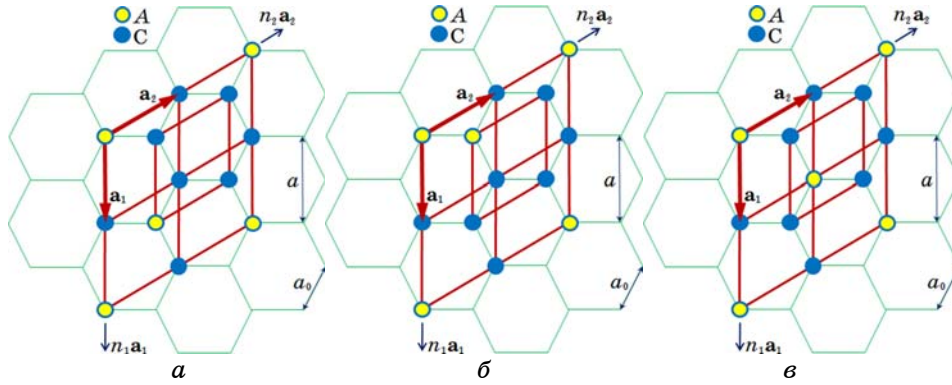


Рис. 19. Примітивні елементарні комірки надструктур зі стехіометрією 1/4 (описуються одним (*a*), двома (*б*) або трьома (*в*) параметрами порядку).

$$\Delta F_2 = \Delta U_2 - T\Delta S_2 \cong \frac{1}{2}c^2\lambda_1(\mathbf{0}) + \frac{1}{32}\left[2(\eta_1^{\text{II}})^2\lambda_1(\mathbf{k}^M) + (\eta_2^{\text{II}})^2\lambda_2(\mathbf{k}^M)\right] - T\Delta S_2(c, \eta_1^{\text{II}}, \eta_2^{\text{II}}), \quad (6б)$$

$$\Delta F_3 = \Delta U_3 - T\Delta S_3 \cong \frac{1}{2}c^2\lambda_1(\mathbf{0}) + \frac{1}{32}\left[(\eta_0^{\text{III}})^2\lambda_2(\mathbf{0}) + (\eta_1^{\text{III}})^2\lambda_1(\mathbf{k}^M) + (\eta_2^{\text{III}})^2\lambda_2(\mathbf{k}^M)\right] - T\Delta S_3(c, \eta_0^{\text{III}}, \eta_1^{\text{III}}, \eta_2^{\text{III}}); \quad (6в)$$

визначаються параметрами $\lambda_1(\mathbf{0})$, $\lambda_2(\mathbf{0})$, $\lambda_1(\mathbf{k}^M)$, $\lambda_2(\mathbf{k}^M)$, вирази для яких подано в табл. 1. (Вирази для ΔS_1 , ΔS_2 , ΔS_3 див. у [124, 125].)

7.1.4. Стехіометрія 1/6

(Над)структура типу C_5A (рис. 20) описується ймовірнісною функцією:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} P_1(\mathbf{R}) \\ P_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{6}\eta_0^{\text{III}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} + \frac{1}{6}\left[\eta_1^{\text{III}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \eta_2^{\text{III}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}\right] \times \\ \times \left[\cos\left(2\pi\left(\frac{2}{3}n_1 - \frac{1}{3}n_2\right)\right) + \cos\left(2\pi\left(\frac{1}{3}n_1 + \frac{1}{3}n_2\right)\right) \right], \end{aligned} \quad (7)$$

що містить три параметри далекого порядку і набуває чотирьох зна-

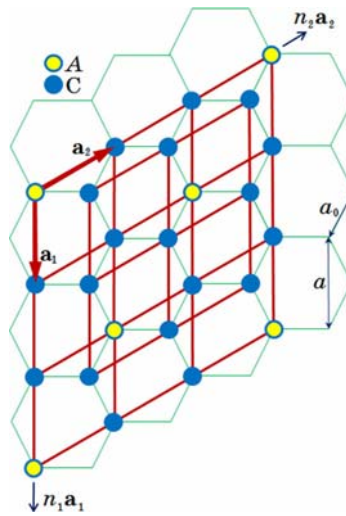


Рис. 20. Примітивна елементарна комірка надструктури зі стехіометрією 1/6 (описується трьома параметрами далекого порядку).

чень на вузлах ґратниці: $c + \eta_0^{\text{III}}/6 + (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/3$, $c + \eta_0^{\text{III}}/6 - (\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}})/6$, $c - \eta_0^{\text{III}}/6 + (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/3$, $c - \eta_0^{\text{III}}/6 - (\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}})/6$. Конфігураційнозалежна частина вільної енергії (на один вузол) цієї структури має вигляд:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \cong \frac{1}{2}c^2\lambda_1(\mathbf{0}) + \frac{1}{72}(\eta_0^{\text{III}})^2\lambda_2(\mathbf{0}) + \frac{1}{36}[(\eta_1^{\text{III}})^2 + (\eta_2^{\text{III}})^2]\lambda_2(\mathbf{k}^K) - T\Delta S, \quad (8a)$$

де $\lambda_1(\mathbf{0})$, $\lambda_2(\mathbf{0})$ і $\lambda_2(\mathbf{k}^K)$ мають вирази, яких наведено в табл. 1, а

$$\begin{aligned} \Delta S = & -\frac{1}{6}k_B \left[\left(c + \frac{1}{6}\eta_0^{\text{III}} + \frac{1}{3}(\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}}) \right) \ln \left(c + \frac{1}{6}\eta_0^{\text{III}} + \frac{1}{3}(\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}}) \right) + \right. \\ & + \left(1 - c - \frac{1}{6}\eta_0^{\text{III}} - \frac{1}{3}(\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}}) \right) \ln \left(1 - c - \frac{1}{6}\eta_0^{\text{III}} - \frac{1}{3}(\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}}) \right) + \\ & + 2 \left(c + \frac{1}{6}\eta_0^{\text{III}} - \frac{1}{6}(\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}}) \right) \ln \left(c + \frac{1}{6}\eta_0^{\text{III}} - \frac{1}{6}(\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}}) \right) + \\ & + 2 \left(1 - c - \frac{1}{6}\eta_0^{\text{III}} + \frac{1}{6}(\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}}) \right) \ln \left(1 - c - \frac{1}{6}\eta_0^{\text{III}} + \frac{1}{6}(\eta_1^{\text{III}} + \eta_2^{\text{III}}) \right) + \\ & + \left(c - \frac{1}{6}\eta_0^{\text{III}} + \frac{1}{3}(\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}}) \right) \ln \left(c - \frac{1}{6}\eta_0^{\text{III}} + \frac{1}{3}(\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}}) \right) + \\ & + \left(1 - c + \frac{1}{6}\eta_0^{\text{III}} - \frac{1}{3}(\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}}) \right) \ln \left(1 - c + \frac{1}{6}\eta_0^{\text{III}} - \frac{1}{3}(\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}}) \right) + \\ & + 2 \left(c - \frac{1}{6}\eta_0^{\text{III}} - \frac{1}{6}(\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}}) \right) \ln \left(c - \frac{1}{6}\eta_0^{\text{III}} - \frac{1}{6}(\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}}) \right) + \\ & \left. + 2 \left(1 - c + \frac{1}{6}\eta_0^{\text{III}} + \frac{1}{6}(\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}}) \right) \ln \left(1 - c + \frac{1}{6}\eta_0^{\text{III}} + \frac{1}{6}(\eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}}) \right) \right]. \quad (8b) \end{aligned}$$

Як видно з табл. 1, для Діракових точок K (K'), що «ґенерують» (над)структуру типу C_5A $\tilde{w}_{12}(\mathbf{k}^K) = 0$, а тому $\lambda_1(\mathbf{k}^K) = \lambda_2(\mathbf{k}^K) = \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}^K)$.

7.1.5. Стехіометрія 1/8

Конфігураційнозалежна частина вільної енергії (на один вузол) (над)структури C_7A , зображеної на рис. 21, має вигляд [124, 125]:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \cong \frac{1}{2}c^2\lambda_1(\mathbf{0}) +$$

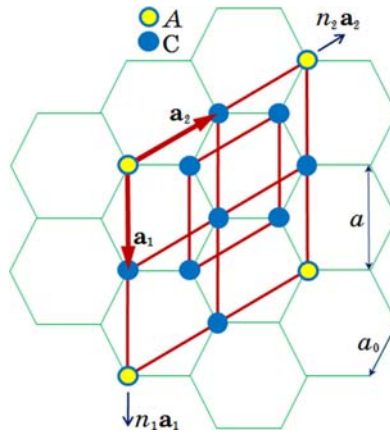


Рис. 21. Примітивна елементарна комірка надструктури зі стехіометрією 1/8 (описується трьома параметрами далекого порядку).

$$+ \frac{1}{128} \left[(\eta_0^{\text{III}})^2 \lambda_2(\mathbf{0}) + 3(\eta_1^{\text{III}})^2 \lambda_1(\mathbf{k}^M) + 3(\eta_2^{\text{III}})^2 \lambda_2(\mathbf{k}^M) \right] - T\Delta S, \quad (9a)$$

де $\lambda_1(\mathbf{0})$, $\lambda_2(\mathbf{0})$, $\lambda_1(\mathbf{k}^M)$ і $\lambda_2(\mathbf{k}^M)$ мають вирази, наведені в табл. 1, а

$$\begin{aligned} \Delta S = & -\frac{1}{8} k_B \left[\left(c + \frac{1}{8} (\eta_0^{\text{III}} + 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}}) \right) \ln \left(c + \frac{1}{8} (\eta_0^{\text{III}} + 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}}) \right) + \right. \\ & + \left(1 - c - \frac{1}{8} (\eta_0^{\text{III}} + 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}}) \right) \ln \left(1 - c - \frac{1}{8} (\eta_0^{\text{III}} + 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}}) \right) + \\ & + 3 \left(c + \frac{1}{8} (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}}) \right) \ln \left(c + \frac{1}{8} (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}}) \right) + \\ & + 3 \left(1 - c - \frac{1}{8} (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}}) \right) \ln \left(1 - c - \frac{1}{8} (\eta_0^{\text{III}} - \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}}) \right) + \\ & + \left(c + \frac{1}{8} (-\eta_0^{\text{III}} - 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}}) \right) \ln \left(c + \frac{1}{8} (-\eta_0^{\text{III}} - 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}}) \right) + \\ & + \left(1 - c - \frac{1}{8} (-\eta_0^{\text{III}} - 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}}) \right) \ln \left(1 - c - \frac{1}{8} (-\eta_0^{\text{III}} - 3\eta_1^{\text{III}} + 3\eta_2^{\text{III}}) \right) + \\ & + 3 \left(c + \frac{1}{8} (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}}) \right) \ln \left(c + \frac{1}{8} (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}}) \right) + \\ & \left. + 3 \left(1 - c - \frac{1}{8} (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}}) \right) \ln \left(1 - c - \frac{1}{8} (-\eta_0^{\text{III}} + \eta_1^{\text{III}} - \eta_2^{\text{III}}) \right) \right]. \quad (96) \end{aligned}$$

7.2. Стабільність надструктур заміщення

При $T \cong 0$ К, коли внесок ентропії (ΔS) у вільну енергію (ΔF) малий, термодинамічна стабільність структури визначається її внутрішньою енергією (ΔU) [121, 122, 127–129]. Якщо нехтувати можливістю утворення механічної суміші чистих компонентів і/або різних надструктур, то за низьких температур стабільною буде фаза з найменшою (порівняно з іншими фазами того ж складу) внутрішньою енергією. Тому для визначення умов низькотемпературної стабільності надструктур, стійких щодо подрібнення їх на антифазні домени, застосовуватимемо достатню умову, — мінімальність конфігураційної внутрішньої енергії $\Delta U|_{T=0\text{К}}$, — покладаючи у виразах (1), (3а), (5а), (6), (8а), (9а) $T = 0$ К, а $n_{\sigma}^{\kappa} = 1$ для відповідного стехіометричного складу [121, 122, 127–129], та необхідну для появи будь-якої (над)структури умову, — позитивність температури втрати стійкості неупорядкованого стану «твердого розчину заміщення» С–А щодо утворення далекого порядку в атомів розподілі: $T_s = -k_B^{-1}c(1-c)\min\lambda_{\omega}(\mathbf{k}) > 0$, тобто, насамперед, $\min\lambda_{\omega}(\mathbf{k}) < 0$ ($\omega = 1, 2$; $\mathbf{k} \in BZ$) [121, 122]. Ці умови реалізуються на певних ділянках значень тих параметрів міжатомових взаємодій, які містяться у виразах для конфігураційної вільної (внутрішньої) енергії.

Високолеговані структури, що належать до надструктурних типів C_3A , CA або C_2A , є найцікавішими, бо за кожної зі стехіометрій $1/4$, $1/2$ і $1/3$ можливі декілька нееквівалентних впорядкованих розподілів легувальних атомів по вузлах щільникової ґратниці (рис. 17–19).

7.2.1. Модель з короткосяжними взаємодіями атомів заміщення

В цьому моделюванні братимемо до уваги енергії «змішання» лише в перших трьох координаційних «сферах» (w_1, w_2, w_3), нехтуючи взаємодією атомів в інших (більш віддалених) «сферах». Враховуючи вищезазначену необхідну умову стабільності, — позитивність температури втрати стійкості, що відповідає негативності енергетичного параметра $\min\lambda_{\omega}(\mathbf{k})$ (див. рис. 22), — ділянки стабільності надструктур C_3A , CA і C_2A у просторі параметрів $\{w_2/w_1, w_3/w_1\}$ міжатомових взаємодій можна зобразити рисунками 23–25. Розрахунки виконувалися для двох випадків: позитивної та негативної енергії «змішання» в першій координаційній «сфері» w_1 .

На рисунках 23–25 ділянки енергетичної вигідності надструктур одержано порівнянням конфігураційних внутрішніх енергій ($\Delta U_1, \Delta U_2, \Delta U_3$) відповідних впорядкованих фаз однакової стехіометрії [121, 122, 127–129]. Ділянки, позначені через 1, 2, 3, відповідають трьом випадкам на рис. 23, 24, — $\Delta U_1 < \Delta U_2$ і $\Delta U_1 < \Delta U_3$, $\Delta U_2 < \Delta U_1$ і $\Delta U_2 < \Delta U_3$, $\Delta U_3 < \Delta U_1$ і $\Delta U_3 < \Delta U_2$, — та двом випадкам на рис. 25, — $\Delta U_1 < \Delta U_3$ або $\Delta U_3 < \Delta U_1$, — де $\Delta U_1, \Delta U_2, \Delta U_3$ представлено у виразах (1а)–(1в), (3а) і (5а), (6а)–(6в) для (над)структур типу CA, C_2A, C_3A

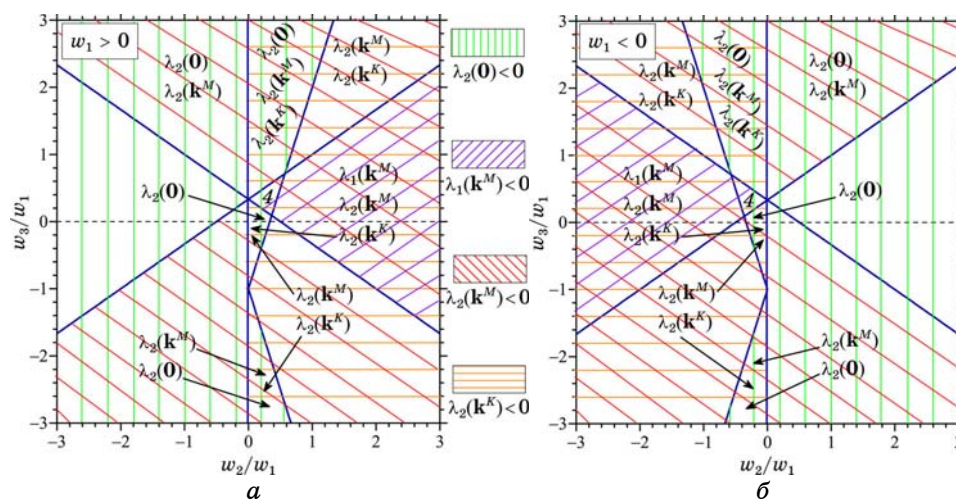


Рис. 22. Ділянки значень параметрів міжатомових взаємодій w_2/w_1 і w_3/w_1 , що «забезпечують» негативність енергетичних параметрів $\lambda_2(0)$, $\lambda_1(\mathbf{k}^M)$, $\lambda_2(\mathbf{k}^M)$ і $\lambda_2(\mathbf{k}^K)$, а тому й позитивність температур втрати стійкості неупорядкованого стану щодо перетворення його у відповідний впорядкований $T_s = -k_B^{-1}c(1-c)\min\lambda_w(\mathbf{k})$ (4 — ділянка, де негативні всі чотири параметри).

відповідно. На границях ділянок 1–2, 1–3, 2–3 внутрішні енергії відповідних фаз зрівнюються: $\Delta U_1 = \Delta U_2$, $\Delta U_1 = \Delta U_3$, $\Delta U_2 = \Delta U_3$.

Аналіза моделю свідчить (рис. 23), що, якщо легувальні атоми А оточені сусідами лише сорту С, надструктури типу C_3A енергетично вигідніші за довільних і стабільні за певних значень енергій «змішання» (за винятком обумовленого самим моделю окремого випадку, коли $w_3/w_1 = 1/3$ за $\Delta U_1 = \Delta U_2 < \Delta U_3$). Проте, якщо хоча б один з найближчих сусідів атомів домішки є домішковим, то надструктура типу C_3A енергетично стає невигідною і нестабільною за будь-яких значень енергій «змішання» (за винятком вищезазначеного окремого випадку, коли $w_3/w_1 = 1/3$).

Аналіза обраного моделю для еквіатомового складу показує (рис. 24), що певні значення енергій міжатомових взаємодій забезпечують енергетичну вигідність і стабільність не лише для станів складу СА, в яких легувальні атоми оточені лише сусідами того ж сорту, а й для надструктури типу СА, в якій домішкові атоми А оточені одним атомом А і двома атомами С. Однак, якщо атом домішки сусідить лише з двома атомами того ж сорту, то надструктура СА є енергетично невигідною і нестабільною за будь-яких значень енергій взаємодій атомів (за винятком вищезазначеного окремого випадку, коли $w_3/w_1 = 1/3$).

Як видно з рис. 25, обидві з передбачених надструктур типу C_2A енергетично вигідні й стабільні в рамках обраного моделю за певних значень енергій міжатомових взаємодій, взагалі-то ненульових у ме-

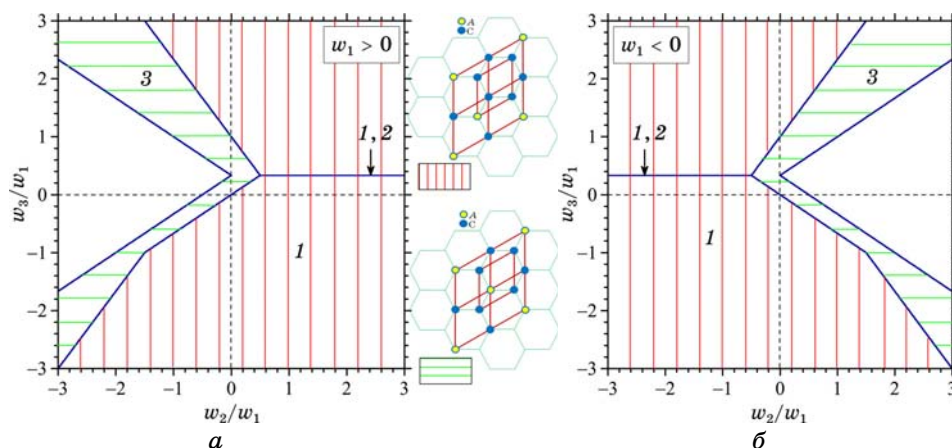


Рис. 23. Ділянки значень параметрів міжатомових взаємодій, що «забезпечують» низькотемпературну стабільність надструктур типу C_3A , які описуються одним (1), двома (2) або трьома (3) параметрами далекого порядку, в рамках моделю, що враховує взаємодію атомів лише в перших трьох координаційних «сферах». Незаштрихованій ділянці (метастабільності) відповідає надструктура (3), що характеризується трьома параметрами порядку і яка була б найвигіднішою енергетично, проте, на ній $\lambda_2(\mathbf{k}^M) > 0$.

жах трьох координаційних «сфер». А в рамках моделю, який враховує взаємодію атомів лише в першій координаційній «сфері», жодна з надструктур C_2A на рис. 18 (як і надструктура C_3A на рис. 20) не є можливою (стабільною) за будь-яких значень енергій взаємодій атомів. В такому моделю температура втрати стійкості неупорядкованого стану [121, 122] $T_s = -k_B^{-1}c(1-c)\min\lambda_\omega(\mathbf{k}^K) = 0$ [124, 125, 130], оскільки $\tilde{w}_{12}(\mathbf{k}^K) = 0$ (див. табл. 1) і конфігураційна вільна енергія (а тому й (не)стабільність) визначається лише внутрішньопідґратницевими (w_2, w_5, w_6, w_{10} і т.д.), але не й міжпідґратницевими ($w_1, w_3, w_4, w_7, w_8, w_9$ і т.д.) енергіями «змішання» (рис. 2, а), навіть за ненульових енергій взаємодій у парах атомів з різних підґратниць у цих структурах.

Отже, врахування взаємодії атомів лише в перших трьох координаційних «сферах» «забезпечує» стабільність надструктур (рис. 17, в, 18, б, 19, а, в), у яких легувальні атоми заміщення А оточені найближчими сусідами сорту С. Натомість врахування лише таких (надто короткосяжних) взаємодій є неадекватним для виявлення й опису саме стабільних надструктур (рис. 17, а, 19, б), в яких деякі з легувальних атомів містяться у найближчих сусідніх вузлах ґратниці. А модель взаємодії лише найближчих сусідніх атомів взагалі унеможливує передбачення впорядкування за стехіометрії $1/3$ (як і $1/6$).

Наразі порівнюємо ділянки (мета)стабільності, зображені на рис. 23–25, з ділянками найменших негативних значень параметрів міжатомових взаємодій $\lambda_2(\mathbf{0})$, $\lambda_2(\mathbf{k}^M)$ і $\lambda_2(\mathbf{k}^K) = \lambda_1(\mathbf{k}^K)$ (що характеризують

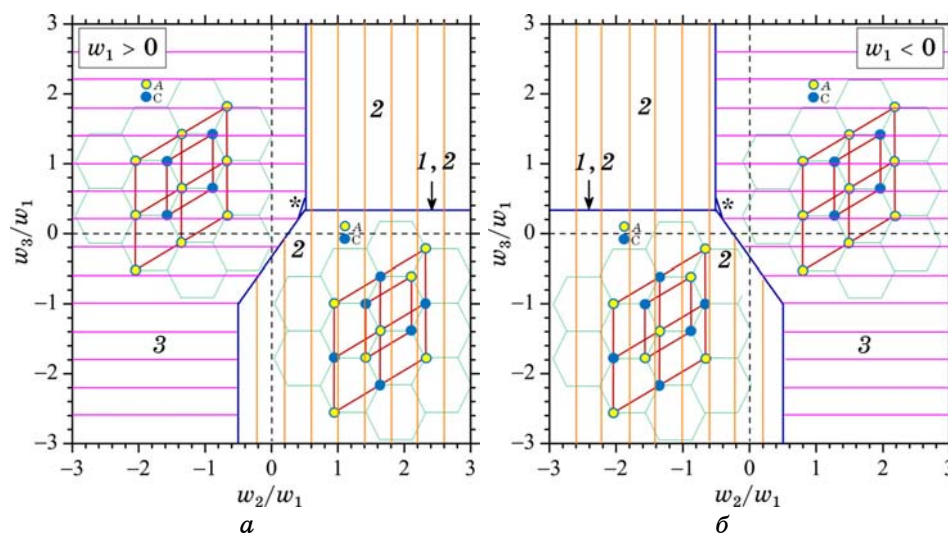


Рис. 24. Те ж саме, що й на рис. 23, але для надструктур типу СА, що описуються одним параметром далекого порядку та мають різні конфігураційні внутрішні енергії, які, крім $\lambda_1(0)$, визначаються лише одним параметром міжатомових взаємодій: $\lambda_1(\mathbf{k}^M)$ (1), $\lambda_2(\mathbf{k}^M)$ (2) або $\lambda_2(0)$ (3). Зірочка «*» позначає діляночку, якій відповідає надструктура (3), що визначається параметром $\lambda_2(0)$ і була б енергетично найвигіднішою, проте, на ній $\lambda_2(0) > 0$.

статистичну термодинаміку впорядкування [121, 122]), яких зображено на рис. 26; ділянки першого й другого типів подано у площині однакових координат — енергетичних параметрів w_2/w_1 і w_3/w_1 . Легко бачити, що саме «конкуренція» цих параметрів між собою «забезпечує» енергетичну вигідність (стабільність) тієї чи іншої фази, адже саме їх лінійні комбінації визначають внутрішню, а тому й вільну, енергію системи. З порівняння ж рис. 26 з рис. 24 видно, що ділянки, де найменшими є $\lambda_2(0)$ і $\lambda_2(\mathbf{k}^M)$, співпадають з ділянками стабільності надструктур з еквіатомовим складом, конфігураційна вільна енергія яких, окрім параметра $\lambda_1(0)$ (що входить у всі вирази (1), (3), (5), (6), (8), (9) та «характеризує» невпорядкований стан змішаної системи), залежить ще лише від одного із зазначених параметрів (тут ми не беремо до уваги ділянку мінімуму параметра $\lambda_2(\mathbf{k}^K)$ на рис. 26, оскільки еквіатомові надструктури ним не характеризуються).

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

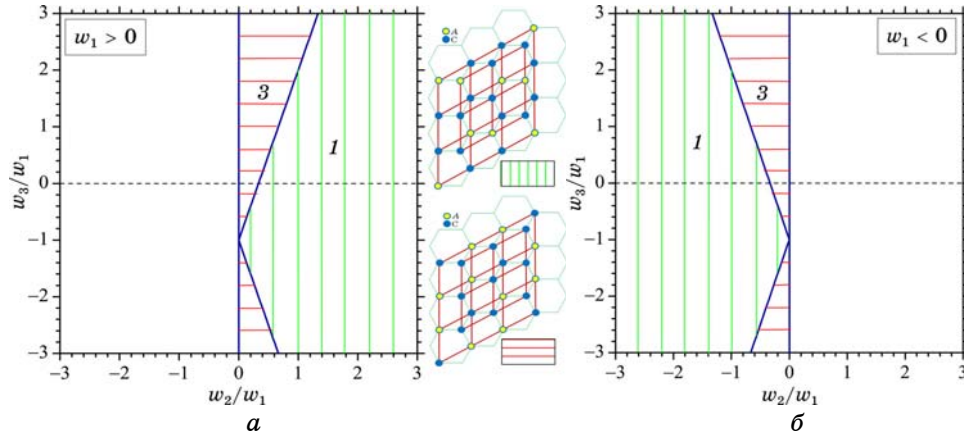


Рис. 25. Те ж саме, що й на рис. 23, але для надструктур типу C_2A , які описуються одним (1) або трьома (3) параметрами далекого порядку. Незаштрихованій ділянці (метастабільності) відповідає надструктура (3), що описується трьома параметрами далекого порядку і яка була б енергетично найвигоднішою, проте, на ній $\lambda_2(\mathbf{k}^K) > 0$.

необхідною, ані достатньою умовою для визначення ділянок стабільності надструктур, що мають однакову стехіометрію, але описуються різними кількостями параметрів далекого порядку.

Ці результати для ґратниці з базисом узгоджуються з твердженнями авторів [127, 128], які вказали на недостатність умови (низькотем-

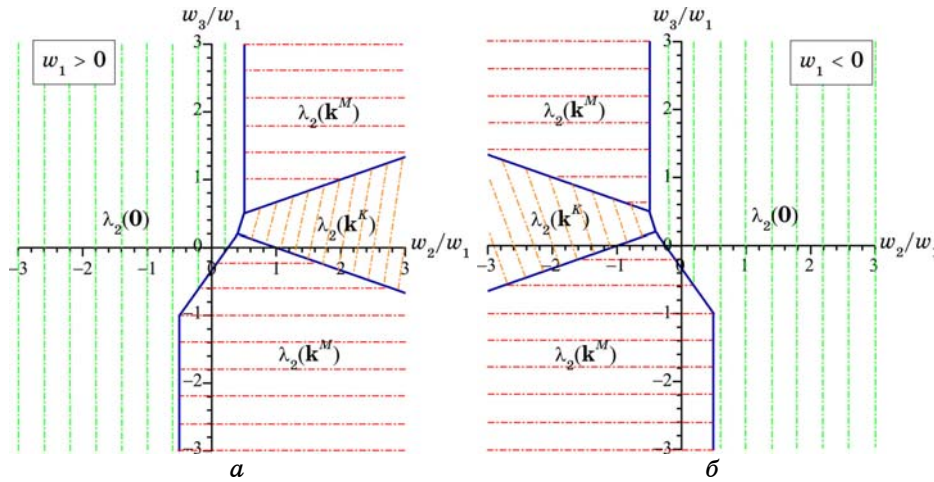


Рис. 26. Ділянки значень відношень енергій «змішання» (w_2/w_1 і w_3/w_1) за яких найменшим негативним є якийсь один з параметрів міжатомових взаємодій: $\lambda_2(\mathbf{0})$, $\lambda_2(\mathbf{k}^M)$ або $\lambda_2(\mathbf{k}^K) = \lambda_1(\mathbf{k}^K)$.

пературної) стабільності (над)структур, що запропонував автор [121]. Порівнюючи чисельно визначені ділянки реалізації мінімумів та найменшого значення Фур'є-образу енергій «змішання» з ділянками стабільності впорядкованих фаз на основі ґратниць Браве, автори [127, 128] показали, що Фур'є-образ енергій «змішання» не може мати одночасно саме мінімум у всіх тих точках оберненого простору, які відповідають кінцям надструктурних векторів, що утворюють канал фазового перетворення типу безлад–лад, а наведена в [121] умова стабільності (над)структур є однією з необхідних, але не достатньою.

7.2.2. Модель з далекосяжними взаємодіями атомів заміщення

Результати розгляду більш реалістичного моделю, в якому враховано взаємодії атомів у всіх координаційних «сферах» щільникової ґратниці, наведено на рис. 27, 28. Як зазначалося в роботах [124, 125], задля впорядкування знак, принаймні, одного з енергетичних параметрів $\lambda_2(0)$, $\lambda_1(k)$ і $\lambda_2(k)$ ($k \neq 0$), які характеризують статистичну термодинаміку впорядкування, має бути нег'ативним, інакше розподіл атомів лишатиметься неупорядкованим за будь-яких T і c . Розрахунки виконано тут за умови $\lambda_2(k) < 0$, що й надає моделю реаліс-

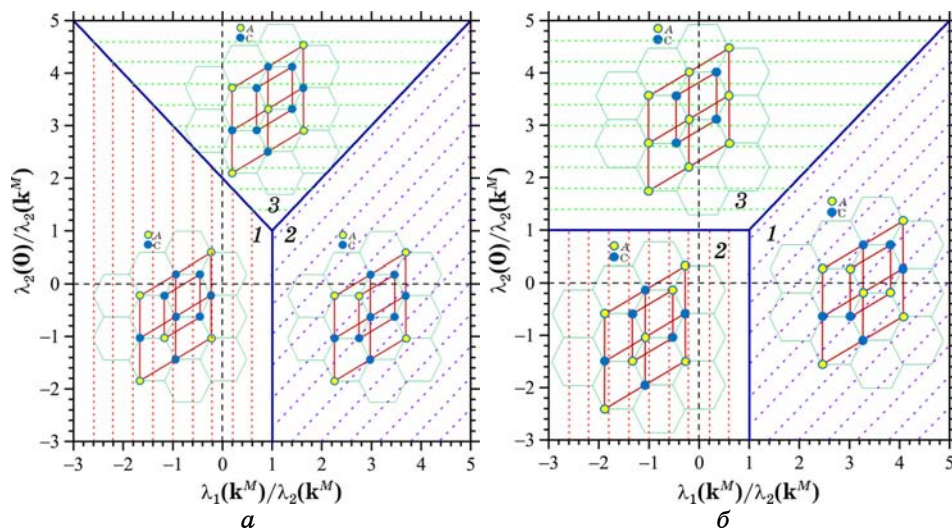


Рис. 27. Ділянки значень параметрів міжатомових взаємодій, що (при $T \approx 0$ К) «забезпечують» стабільність надструктур типу C_3A (а), які описуються одним (1), двома (2) або трьома (3) параметрами далекого порядку, та CA (б), які описуються одним параметром порядку, але мають різні конфігураційні внутрішні енергії, що, крім $\lambda_1(0)$, визначаються ще лише одним параметром міжатомових взаємодій: $\lambda_1(k^M)$ (1), $\lambda_2(k^M)$ (2) або $\lambda_2(0)$ (3). (Взаємодію атомів враховано в усіх координаційних «сферах».)

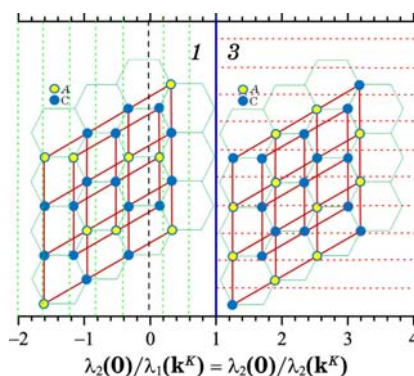


Рис. 28. Те ж саме, що й на попередньому рисунку, але для надструктур C_2A , які описуються одним (1) або трьома (3) параметрами порядку.

тичності; негативним параметром $\lambda_2(\mathbf{k})$ визначено зведену температуру $T^* = k_B T / |\lambda_2(\mathbf{k})|$ і температуру втрати стійкості щодо впорядкування [121, 122] $T_s = -k_B^{-1} c(1 - c) \min \lambda_2(\mathbf{k})$, що має бути позитивною.

Як і в рамках попереднього моделю (п. 7.2.1), в якому враховано взаємодії атомів лише в перших трьох координаційних «сферах», в моделю з далекосяжними міжатомовими взаємодіями ділянки низькотемпературної стабільності надструктур одержано порівнянням конфігураційних внутрішніх енергій ($\Delta U_1, \Delta U_2, \Delta U_3$) впорядкованих фаз однакової стехіометрії. На границях ділянок 1–2, 1–3, 2–3 конфігураційні внутрішні енергії відповідних фаз зрівнюються ($\Delta U_1 = \Delta U_2, \Delta U_1 = \Delta U_3, \Delta U_2 = \Delta U_3$), а у «потрійній» точці на рис. 27 $\Delta U_1 = \Delta U_2 = \Delta U_3$.

Зазначимо, що в моделю з міжатомовими взаємодіями в усіх координаційних сферах енергетична вигідність однієї з двох можливих надструктур типу C_2A визначається співвідношенням між двома параметрами: $\lambda_2(\mathbf{k}^K) (= \lambda_1(\mathbf{k}^K))$ і $\lambda_2(0)$ (рис. 28). Якщо $\lambda_2(0) < \lambda_2(\mathbf{k}^K)$, то $\Delta U_3 < \Delta U_1$, і тому вигіднішою є надструктура на рис. 18, б. А якщо $\lambda_2(0) > \lambda_2(\mathbf{k}^K)$, то $\Delta U_3 > \Delta U_1$, і вигіднішою є надструктура на рис. 18, а.

Як видно з рис. 27, 28, врахування далекосяжних міжатомових взаємодій відкриває нові результати порівняно з результатами попередніх моделей з (короткосяжними) взаємодіями атомів лише в першій або навіть в перших трьох координаційних «сферах»: будь-яка з передбачених надструктур на рис. 17–19 може бути стабільною за певних («відповідних») значень енергій міжатомових взаємодій. Легко пересвідчитися, що, оскільки $\lambda_2(\mathbf{k}) < 0$, всі зазначені на рис. 27, 28 ділянки стабільності надструктур задовольняють її необхідній умові — позитивності температури втрати стійкості неупорядкованого стану системи [121, 122]: $T_s = -k_B^{-1} c(1 - c) \min \lambda_2(\mathbf{k}) > 0$.

За кожної зі стехіометрій $1/6$ і $1/8$ можливе лише одне відповідне впорядковане розташування атомів заміщення на вузлах щільникової ґратниці (рис. 20 і 21). Тому за низьких температур низьколе-

говані структури надструктурних типів C_5A і C_7A (на відміну від розглянутих вище (над)структур типу C_3A , CA або C_2A) не зазнають «енергетичної конкуренції» з боку структур інших надструктурних типів такого ж складу і є стабільними у всьому просторі значень енергетичних параметрів міжатомових взаємодій, що задовольняють вищезазначеній необхідній умові стабільності (рис. 22).

Насамкінець розділу ще раз зауважимо, що (над)структура типу C_5A , як і (над)структури типу C_2A , унеможлиблюється в умовах взаємодії лише найближчих сусідніх атомів заміщення.

7.3. Кінетика релаксації далекого атомового порядку заміщення

Охарактеризуємо кінетику релаксації далекого атомового порядку, розглядаючи випадок обмінного механізму мікродифузії [121, 122, 131–137] при впорядкуванні атомів твердого розчину заміщення $C_{1-c}A_c$, нехтуючи вакансіями у вузлах щільникової ґратниці. Застосуємо мікродифузійне рівняння Онсаґерова типу [121, 122, 131–137]:

$$\frac{dP_p^\alpha(\mathbf{R}, t)}{dt} \approx -\frac{1}{k_B T} \sum_{\beta=C, A} \sum_{q=1}^2 \sum_{\mathbf{R}'} c_\alpha c_\beta L_{pq}^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \frac{\delta \Delta F}{\delta P_q^\beta(\mathbf{R}', t)}, \quad (10)$$

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

За незначної кількості вакансій для одночастинкових ймовірнісних функцій розподілу атомів A і C по вузлах щільникової ґратниці маємо «майже тотожність»: $P_q^C(\mathbf{R}, t) + P_q^A(\mathbf{R}, t) \approx 1 \quad \forall \mathbf{R} \wedge \forall q = 1, 2 \wedge \forall t > 0$. Тоді достатньо розглядати міграцію (за обмінним мікродифузійним механізмом) лише атомів легувальної домішки A в термінах часової залежності лише ймовірностей $\{P_q(\mathbf{R}, t)\}$ ($P_q(\mathbf{R}, t) \equiv P_q^A(\mathbf{R}, t) \quad \forall t > 0$). Кінетичне рівняння (10) можна застосовувати і для опису мікродифузії за іншими механізмами, оскільки воно є напівфеноменологічним і в ньому явно не відображено конкретний механізм мікродифузії [121, 122]. Розгляд будь-якого механізму не потребує зміни вигляду рівняння (10), але врахування його буде зводитися до розкриття конкретного змісту коефіцієнтів $L_{pq}^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$, тобто до встановлення зв'язку між $L_{pq}^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ та мікроскопічними характеристиками розчину (висотами енергетичних бар'єрів для атомових стрибків, частотами теплових коливань атомів у вузлах, концентрацією вакансій) та зовнішніми термодинамічними параметрами (температурою тощо).

Враховуючи умову збереження числа атомів кожного сорту в систе-

мі, зазначене припущення, що у кожному вузлі обов'язково міститься атом С або А, співвідношення взаємності Онсаґероного типу, а також представляючи термодинамічну рушійну силу $\delta\Delta F/\delta P_q(\mathbf{R}')$, як і $P_p(\mathbf{R})$, у вигляді суперпозиції статичних концентраційних хвиль з відповідними коефіцієнтами і, нарешті, застосовуючи Фур'є-перетвір до обох частин рівняння (10), можна одержати диференціальні рівняння часової еволюції параметрів далекого порядку (η_σ^*) впродовж релаксації впорядкованих структур на основі щільникової ґратниці [124–126], які запишемо тут із використанням наступної мнемонічної схеми:

$$\frac{d\eta_\sigma^*}{dt} \cong -c(1-c)\tilde{L}(\mathbf{k})\left(\eta_\sigma^* \frac{\lambda_\omega(\mathbf{k})}{k_B T} + \ln Z(c, \eta_0^*, \eta_1^*, \eta_2^*)\right), \quad (11)$$

де $\tilde{L}(\mathbf{k})$ — Фур'є-компонента певної концентраційнозалежної комбінації коефіцієнтів $\{L_{pq}^{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')\}$, а конкретні вирази для $Z = Z(c, \eta_0^*, \eta_1^*, \eta_2^*)$ див. в [124, 125]. Рівняння типу (11) зручно розв'язувати в термінах зведеного часу $t^* \equiv \tilde{L}(\mathbf{k})t$ і зведеної температури $T^* = k_B T/|\lambda_\omega(\mathbf{k})|$.

Криві на рис. 29 представляють собою чисельні розв'язки кінетичних рівнянь (11) для впорядкованих систем надструктурних типів C_7A , C_3A і CA за зведеної температури $T^* = 0,1$ і конкретних, заданих для прикладу, значень параметрів міжатомових взаємодій $\{\lambda_\omega(\mathbf{k})\}$. Ці значення відповідають певній точці (5/6; -5/8) на діаграмах стабільності надструктур C_3A і CA на рис. 27, а і б відповідно, яка указує на те, яка саме надструктура є енергетично найвигіднішою (стабільною) серед трьох можливих за даної стехіометрії. Не зважаючи на те, що діаграми стабільності (рис. 27) одержано для температури абсолютного нуля, а кінетичні криві (рис. 29) — для ненульової температури, легко бачити відповідність між результатами розгляду статистично-термодинамічного і кінетичного моделей. Результати останнього підтверджують попередні; зокрема, у вищевказаній точці діаграм енер-

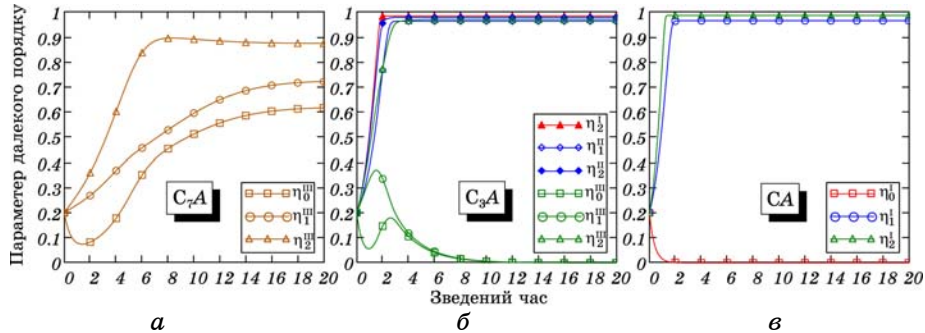


Рис. 29. Часова залежність параметрів далекого порядку систем типу легіваних графенових за певних значень температури $T^* = k_B T/|\lambda_2(\mathbf{k}^M)| = 0,1$ і параметрів взаємодій атомів: $\lambda_1(\mathbf{k}^M)/\lambda_2(\mathbf{k}^M) = 5/6$, $\lambda_2(0)/\lambda_2(\mathbf{k}^M) = -5/8$ ($\lambda_2(\mathbf{k}^M) < 0$).

гетично найвигіднішою є структура, для якої параметер далекого порядку релаксує до свого рівноважного значення, яке є найвищим серед інших рівноважних, стаціонарних і поточних значень параметрів порядку структур даного складу (див. рис. 27 та рис. 29, б і в).

Як видно з рис. 29, а і б, кінетичні криві для параметрів далекого порядку (над)структур типу C_7A і C_3A на основі щільникової ґратниці, які характеризуються двома або трьома параметрами порядку, можуть бути немонотонними. Таку немонотонність спричинено не просто наявністю двох підґратниць у щільниковій ґратниці, а й домінуванням міжпідґратницевих енергій «змішання» (взаємодій) атомів за їх конкуренції з внутрішньопідґратницевими енергіями.

8. ВИСНОВКИ

Аналіза літературних даних свідчить (див. також огляд [138]), що розроблені дотепер методи синтези графенових шарів дозволяють одержувати цей матеріал контрольовано (заданих розмірів і чистоти) у достатній кількості для детального дослідження його фізичних характеристик. Унікальні властивості цього наномасштабного матеріалу, — насамперед, механічна цупкість ($\cong 1$ ТПа [139]), модуль Юнга ($\cong 1$ ТПа [96]), опір зламу ($\cong 0,1$ ТПа [96]), теплопровідність ($\cong 5$ кВт·м⁻¹·К⁻¹ [140]), рухливість заряджених частинок (> 20 м²·В⁻¹·с⁻¹ [61]) і електропровідність ($\cong 7$ кСм·м⁻¹ [141]), — дозволяють розглядати перспективи його застосування на практиці у різних галузях матеріалознавства, наноелектроніці, сенсорних та енергозберігаючих технологіях [142–145], а також вивчати його з метою вирішення фундаментальних проблем фізики конденсованого стану речовини, пов'язаних із інтригуючими механізмами взаємодії квазічастинок.

Балістичний переніс заряду на мікрометрові відстані, мала спіно-орбітальна взаємодія, великий час спінового розсіяння та інші квантово-розмірні ефекти відкривають реальні перспективи графенових застосувань у спінтроніці. Графенова електронна структура з нульовою забороненою зоною і лінійним законом дисперсії енергетичного спектру носіїв заряду призводить до того, що графенові електрони поведуть себе як псевдорелятивістські квазічастинки з нульовою ефективною масою і описуються Діракового типу рівнянням, а це дозволяє доповнити фізику конденсованого стану матерії (хоча б методично) аналогіями з квантової електродинаміки і фізики високих енергій.

Із розумінням легування як одного із способів стабілізації структур на графеновій основі та регулювання їх функціональних властивостей постає задача перелічення всіх можливих, зокрема, впорядкованих, станів таких систем, які, наприклад, є стійкими щодо антифазних зсувів (або подрібнення на антифазні домени) і, насамперед, визначаються симетрійними обмеженнями, а також певними термодинамічними критеріями з урахуванням енергетики взаємодій атомів С і кон-

кретної домішки. Застосовуючи умови низькотемпературної термодинамічної стабільності, — мінімальність внутрішньої енергії та позитивність температури T_s втрати стійкості неупорядкованого стану щодо далекого порядку в розташуванні атомів заміщення, — можна визначити ділянки значень параметрів міжатомових взаємодій, що «забезпечили» б зазначену стабільність (над)структур заміщення зі стехіометріями $1/2$, $1/3$, $1/4$, $1/6$ і $1/8$ на основі щільникової ґратниці в рамках двох моделей: у першому враховуються взаємодії атомів лише в перших трьох координаційних «сферах», а в другому, більш реалістичному, враховуються міжатомові взаємодії в усіх координаційних «сферах». За низьких температур (над)структури, що відповідають стехіометріям $1/6$ і $1/8$, можуть бути найстабільнішими практично за будь-яких значень енергій міжатомових взаємодій за умови «забезпечення» ними позитивності зазначеної температури T_s .

З одного боку, навіть короткосяжні взаємодії атомів забезпечують стабільність деяких (над)структур; натомість, з іншого боку, в моделю таких взаємодій вищезгадана умова стабільності «зменшує» кількість можливих стабільних графенових (над)структур, «забороняючи» одну з (над)структур зі стехіометрією $1/4$ і одну з (над)структур зі стехіометрією $1/2$ за будь-яких значень енергій короткосяжних взаємодій атомів. А модель із взаємодією лише найближчих атомів взагалі унеможливорює деякі надструктурні типи (C_2A і C_5A), «забороняючи» всі передбачені (над)структури зі стехіометріями $1/3$ і $1/6$.

На відміну від наближення із взаємодією лише у трьох координаційних «сферах», врахування взаємодій атомів у всіх координаційних «сферах» не призводить до «заборони» жодної з передбачених (над)структур заміщення на основі щільникової ґратниці: всі вони стабільні за певних «дозволенних» значень енергій міжатомових взаємодій, але деякі (над)структури (типу CA на рис. 17, *a* і C_3A на рис. 19, *б*) стабілізуються лише далекосяжними міжатомовими взаємодіями.

Короткосяжні міжатомові взаємодії завжди забезпечують стабільність «привілейованого» порядку (над)структур, де всі атоми легувальної домішки сусідять з атомами C . Проте, лише далекосяжні взаємодії можуть спричинити утворення (над)структур та стабілізувати їх, якщо в них деякі атоми домішки сусідять між собою (містяться на найближчих вузлах щільникової ґратниці). Цей ефект далекосяжних взаємодій вже не є дивним, оскільки деякі властивості тривимірних (над)структур, зокрема, їх утворення й стабільність, можуть бути пояснені також лише далекосяжними взаємодіями їх атомів [121, 122, 127–129, 146–148]. У низькорозмірних структурах ефекти далекосяжності міжатомових взаємодій можуть бути більш вираженими, зокрема, як між атомами, адсорбованими у графен [149]: для них було виявлено суттєве збільшення опосередкованої електронами міжатомової взаємодії з перетворенням її у далекосяжну.

Визначення енергетично найстабільніших (над)структур серед тих,

які мають однакову стехіометрію (зокрема, еквіатомову) і описуються одним параметром далекого порядку, зводиться до пошуку мінімумів певних енергетичних параметрів міжатомових взаємодій.

За скінченних температур, коли параметри порядку у виразах для конфігураційної вільної енергії вже не дорівнюють одиниці, окрім симетрійно-енергетичних чинників, стане важливим і ентропійний внесок. Це спричинить спотворення границь між ділянками стабільності на рис. 23–25, 27, 28 у інші, вже температурно- й концентраційнозалежні, але не змінить очевидний висновок: вплив далекосяжних міжатомових взаємодій на утворення і стабільність (над)структур на основі щільникової ґратниці є вирішальним.

Немонотонність часової залежності параметрів далекого порядку впорядкованих фаз на основі щільникової ґратниці, що релаксують, спричинена не просто різницею конкуруювальних внутрішньопідґратницевих і міжпідґратницевих енергій «змішання» (взаємодій) атомів, а домінуванням саме останніх у такій конкуренції.

ПОДЯКИ

Роботу було виконано за часткової фінансової підтримки проекту НДР молодих учених ґрантом НАН України. Автори вдячні чл.-кор. НАН України М. П. Кулішу (Київський національний університет імені Тараса Шевченка) за інтерес до результатів роботи і надану можливість представити їх на семінарі кафедри фізики функціональних матеріалів фізичного факультету КНУ ім. Тараса Шевченка, обговорення та корисні рекомендації щодо подальших досліджень.

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. R. F. Curl, *Rev. Mod. Phys.*, **69**: 691 (1997).
3. H. Kroto, *Rev. Mod. Phys.*, **69**: 703 (1997).
4. R. E. Smalley, *Rev. Mod. Phys.*, **69**: 723 (1997).
5. S. Iijima, *Nature*, **354**: 56 (1991).
6. Інформація на <http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>.
7. R. E. Peierls, *Ann. Inst. Henri Poincare*, **5**: 177 (1935).
8. L. D. Landau, *Phys. Z. Sowjetunion*, **11**: 26 (1937).
9. R. Peierls, *Surprises in Theoretical Physics* (Princeton, New Jersey: Princeton University Press: 1979); Р. Пайерлс, *Сюрпризы в теоретической физике* (Москва: Наука: 1988).
10. N. D. Mermin and H. Wagner, *Phys. Rev. Lett.*, **17**, No. 22: 1133 (1966); N. D. Mermin, *Phys. Rev.*, **178**, No. 1: 250 (1968).
11. D. R. Nelson and B. I. Halperin, *Phys. Rev. B*, **19**, No. 5: 2457 (1979).
12. A. P. Young, *Phys. Rev. B*, **19**, No. 4: 1855 (1979).
13. J. M. Kosterlitz and D. I. Thouless, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **6**, No. 7: 1181 (1973).
14. В. Л. Березинский, *ЖЭТФ*, **59**: 907 (1970).
15. В. Н. Рыжов, Е. Е. Тареева, *Теор. мат. физ.*, **73**, № 3: 463 (1987).

16. K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **102**: 10451 (2005).
17. X. Ma, Q. Wang, L.-Q. Chen, W. Cermignani, H. H. Achobert, and C. G. Pantano, *Carbon*, **35**, No. 10–11: 1517 (1997).
18. R. H. Miwa, T. B. Martins, and A. Fazzio, *Nanotechnology*, **19**: 155708 (2008).
19. D. Wei, Y. Liu, Yu Wang, H. Zhang, L. Huang, and G. Yu, *Nano Lett.*, **9**: 1752 (2009).
20. Інформація на <http://www.edn.com/search/siteall?q=graphene>.
21. T. E. Weller, M. Ellerby, S. S. Saxena, R. P. Smith, and N. T. Skipper, *Nature Phys.*, **1**: 39 (2005).
22. N. Emery, C. Hérold, M. d'Astudo, V. Garcia, Ch. Bellin, J.F. Maréché, P. Lagrange, and G. Loupiau, *Phys. Rev. Lett.*, **95**: 087003 (2005).
23. A. Gauzzi, S. Takashima, N. Takeshita, C. Terakura, H. Takagi, N. Emery, C. Hérold, P. Lagrange, and G. Loupiau, *Phys. Rev. Lett.*, **98**: 067002 (2007).
24. K. S. Novoselov and A. K. Geim, *Nature Mater.*, **6**: 183 (2007).
25. C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. de Heer, *J. Phys. Chem. B*, **108**: 19912 (2004).
26. M. Calandra and F. Mauri, *Phys. Rev. B*, **76**: 161406(R) (2007).
27. J. L. McChesney, A. Bostwick, T. Ohta, K. V. Emtsev, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, arXiv:0705.3264v1 [cond-mat.str-el].
28. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Gregorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, *Nature*, **438**: 197 (2005).
29. S. Y. Zhou, G.-H. Gweon, C. D. Spataru, J. Graf, D.-H. Lee, S. G. Louie, and A. Lanzara, *Phys. Rev. B*, **71**: 161403(R) (2005).
30. S. Y. Zhou, G.-H. Gweon, J. Graf, A. V. Fedorov, C. D. Spataru, R. D. Diehl, Y. Kopelevich, D.-H. Lee, S. G. Louie, and A. Lanzara, *Nature Phys.*, **2**: 595 (2006).
31. A. Bostwick, T. Ohta, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, *Nature Phys.*, **3**: 36 (2007).
32. M. Calandra and F. Mauri, *Phys. Rev. Lett.*, **95**: 237002 (2005).
33. W.-K. Tse and S. D. Sarma, *Phys. Rev. Lett.*, **99**: 236802 (2007).
34. C.-H. Park, F. Giustino, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.*, **99**: 086804 (2007).
35. P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, and A. K. Geim, *Appl. Phys. Lett.*, **91**: 063124 (2007).
36. D. S. L. Abergel, A. Russell, and V. I. Fal'ko, *Appl. Phys. Lett.*, **91**: 063125 (2007).
37. A. B. Kuzmenko, E. van Heumen, F. Carbone, and D. van der Marel, *Phys. Rev. Lett.*, **100**: 117401 (2008).
38. R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim, *Science*, **320**: 1308 (2008).
39. A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.*, **97**: 187401 (2006).
40. G. M. Rutter, J. N. Crain, N. P. Guisinger, T. Li, P. N. First, and J. A. Stroscio, *Science*, **317**: 219 (2007).
41. D. L. Miller, K. D. Kubista, G. M. Rutter, M. Ruan, W. A. de Heer, P. N. First, and J. A. Stroscio, *Science*, **324**: 924 (2009).
42. N. P. Guisinger, G. M. Rutter, J. N. Crain, P. N. First, J. A. Stroscio, *Nano Lett.*, **9**: 1462 (2009).
43. D. Sun, Z.-K. Wu, C. Divin, X. Li, C. Berger, W. A. de Heer, P. N. First, and T. B. Norris, *Phys. Rev. Lett.*, **101**: 157402 (2008).
44. P. Plochocka, P. Kossacki, A. Golnik, T. Kazimierzczuk, C. Berger, W. A. de Heer, and M. Potemski, *Phys. Rev. B*, **80**: 245415 (2009).
45. M. L. Sadowski, G. Martinez, M. Potemski, C. Berger, and W. A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.*, **97**: 266405 (2006).
46. M. L. Sadowski, G. Martinez, M. Potemski, C. Berger, and W. A. de Heer, *Int. J. Mod. Phys.*

-
- B*, **21**: 1145 (2007).
47. M. Orlita, C. Faugeras, P. Plochocka, P. Neugebauer, G. Martinez, D. K. Maude, A.-L. Barra, M. Sprinkle, C. Berger, W. A. de Heer, and M. Potemski, *Phys. Rev. Lett.*, **101**: 267601 (2008).
 48. P. Plochocka, C. Faugeras, M. Orlita, M. L. Sadowski, G. Martinez, M. Potemski, M. O. Goerbig, J.-N. Fuchs, C. Berger, and W. A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.*, **100**: 087401 (2008).
 49. A. G. Kudashov, A. V. Okotrub, L. G. Bulusheva, I. P. Asanov, Yu. V. Shubin, N. F. Yudanov, L. I. Yudanov, V. S. Danilovich, and O. G. Abrosimov, *J. Phys. Chem. B*, **108**, No. 26: 9048 (2004).
 50. A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Mater.*, **6**: 183 (2007).
 51. V. Huc, N. Bendiab, N. Rosman, T. Ebbesen, C. Delacourcile, and V. Bouchiat, *Nanotechnology*, **19**: 455601 (2008).
 52. K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Rühl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, and T. Seyller, *Nature Mater.*, **8**: 203 (2009).
 53. A. N. Sidorov, M. M. Yazdanpanah, R. Jalilian, P. J. Ouseph, R. W. Cohn, and G. U. Sumanasekera, *Nanotechnology*, **18**: 135301 (2007).
 54. A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.*, **81**: 109 (2009).
 55. P. R. Wallace, *Phys. Rev.*, **71**: 622 (1947).
 56. J. C. Slonczewski and P. R. Weiss, *Phys. Rev.*, **109**: 272 (1958).
 57. Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, *Nature*, **438**: 201 (2005).
 58. F. D. M. Haldane, *Phys. Rev. Lett.*, **61**: 2015 (1988).
 59. V. P. Gusynin and S. G. Sharapov, *Phys. Rev. Lett.*, **95**: 146801 (2005).
 60. M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Nature Phys.*, **2**: 620 (2006).
 61. K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, and J. Hone, *Solid St. Commun.*, **146**: 351 (2008).
 62. S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, and A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.*, **100**: 016602 (2008).
 63. K. I. Bolotin, K. J. Sikes, J. Hone, H. L. Stormer, and P. Kim, *Phys. Rev. Lett.*, **101**: 096802 (2008).
 64. X. Du, I. Skachko, A. Barker, and E. Y. Andrei, *Nature Nanotech.*, **3**: 491 (2008).
 65. J. H. Chen, C. Jang, S. Adam, M. S. Fuhrer, E. D. Williams, and M. Ishigami, *Nature Phys.*, **4**: 377 (2008).
 66. J.-H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, and M. S. Fuhrer, *Nature Nanotech.*, **3**: 206 (2008).
 67. F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, and K. S. Novoselov, *Nature Mater.*, **6**: 652 (2007).
 68. E. H. Hwang, S. Adam, and S. D. Saema, *Phys. Rev. Lett.*, **98**: 186806 (2007).
 69. T. Stauber, N. M. R. Peres, and F. Guinea, *Phys. Rev. B*, **76**: 205423 (2007).
 70. E. H. Hwang, S. Sarma, and S. Das, *Phys. Rev. B*, **77**: 115449 (2008).
 71. N. Tombros, C. Jozsa, M. Popinciuc, H. T. Jonkman, and B. J. van Wees, *Nature*, **448**: 571 (2007).
 72. M. C. Lemme, T. J. Echtermeyer, M. Baus, and H. Kurz, *Electron Device Lett.*, **28**: 282 (2007).
 73. L. A. Ponomarenko, F. Schedin, M. I. Katsnelson, R. Yang, E. W. Hill, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Science*, **320**: 356 (2008).
 74. J. Winterrlin and M. L. Bocquet, *Surf. Sci.*, **603**: 1841 (2009).
 75. S. Y. Zhou, G. H. Gweon, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer, and D. H. Lee, *Nat. Mater.*, **6**: 916 (2007).
 76. E. Rotenberg, A. Bostwick, T. Ohta, J. L. McChesney, T. Seyller, and K. Horn, *Nat. Mater.*, **7**: 258 (2008).
 77. D. A. Siegel, S. Y. Zhou, E. I. Gabaly, A. V. Fedorov, A. K. Schmid, and A. Lanzara, *Appl. Phys. Lett.*, **93**: 243119 (2008).

78. V. Barone, O. Hod, and G. E. Scuseria, *Nano Lett.*, **6**: 2748 (2006).
79. P. Shemella, Y. Zhang, M. Mailman, P. M. Ajayan, and S. K. Nayak, *Appl. Phys. Lett.*, **91**: 042101 (2007).
80. K. Wakabayashi, Y. Takane, M. Yamamoto, and M. Sigrist, *New J. Phys.*, **11**: 095016 (2009).
81. D. Gunlycke, D. A. Areshkin, J. Li, J. W. Mintmire, and C. T. White, *Nano Lett.*, **7**: 3608 (2007).
82. V. P. Gusynin and S. G. Sharapov, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 146801 (2005).
83. V. P. Gusynin, S. G. Sharapov, and J. P. Carbotte, *Phys. Rev. Lett.*, **96**: 256802 (2006).
84. Ю. Б. Гайдидей, В. М. Локтев, *Физика низк. темпер.*, **32**, № 7: 923 (2006).
85. Yu. V. Skrypnik and V. M. Loktev, *Phys. Rev. B*, **73**: 241402-4 (2006).
86. V. M. Loktev and V. M. Turkowski, *Физика низк. темпер.*, **32**, № 8: 1055 (2006).
87. Yu. V. Skrypnik and V. M. Loktev, *Физика низк. темпер.*, **33**, № 9: 1002 (2007).
88. Yu. V. Skrypnik and V. M. Loktev, *Phys. Rev. B*, **75**: 245401-4 (2007).
89. Yu. V. Skrypnik and V. M. Loktev, *Физика низк. темпер.*, **34**, No. 10: 1040 (2008).
90. V. P. Gusynin, S. G. Sharapov, and J. P. Carbotte, *Phys. Rev. Lett.*, **98**: 157402 (2007).
91. S. Pershoguba, Yu. V. Skrypnik, and V. M. Loktev, *Phys. Rev. B*, **80**: 420121 (2009).
92. V. M. Loktev and V. M. Turkowski, *Phys. Rev. B*, **79**: 233402-4 (2009).
93. V. P. Gusynin, S. G. Sharapov, and J. P. Carbotte, *New J. Phys.*, **11**: 095013 (2009).
94. V. P. Gusynin, V. A. Miransky, S. G. Sharapov, I. A. Shovkovy, and C. M. Wyenberg, *Phys. Rev. B*, **79**, 115431 (2009).
95. J. P. Carbotte, E. J. Nicol, and S. G. Sharapov, *Phys. Rev. B*, **81**: 045419 (2010).
96. Ch. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, *Science*, **321**: 385 (2008).
97. J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, and S. Roth, *Nature*, **446**: 60 (2007).
98. A. Fasolino, J. H. Los, and M. I. Katsnelson, *Nature Mater.*, **6**: 858 (2007).
99. K. A. Ritter and J. W. Lyding, *Nature Mater.*, **8**: 235 (2008).
100. J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. van der Zande, J. M. Parpia, H. G. Craighead, and P. L. McEuen, *Nano Lett.*, **8**: 2458 (2008).
101. O. Leenaerts, B. Partoens, and F. M. Peeters, *Phys. Rev. B*, **77**: 125416 (2008).
102. T. O. Wehling, A. I. Lichtenstein, and M. I. Katsnelson, *Appl. Phys. Lett.*, **93**: 202110 (2008).
103. J. Sabio, C. Seoáñez, S. Fratini, F. Guinea, A. H. Castro, and F. Neto, *Phys. Rev. B*, **77**: 195409 (2008).
104. R. M. Ribeiro, N. M. R. Peres, J. Coutinho, and P. R. Briddon, *Phys. Rev. B*, **78**: 075442 (2008).
105. D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, and K. S. Novoselov, *Science*, **323**: 610 (2009).
106. S. Frøyen, Aa. S. Sudbø, and P. C. Hemmer, *Physica A*, **85**, Iss. 2: 399 (1976).
107. M. Schick, J. S. Walker, and M. Wortis, *Phys. Lett. A*, **58**, Iss. 7: 479 (1976).
108. J. Dóczy-Réger and P. C. Hemmer, *Physica A*, **109**, Iss. 3: 541 (1981); P. A. Slotte and P. C. Hemmer, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **17**, No. 26: 4645 (1984).
109. K. Wada, H. Takayama, and T. Ishikawa, *J. Magn. Magn. Mater.*, **31–34**, Pt. 3: 1043 (1983).
110. M. Danino, *Solid State Commun.*, **52**, Iss. 10: 885 (1984); B. Frank and M. Danino, *Solid State Commun.*, **56**, Iss. 7: 643 (1985).
111. S. Lacková, M. Jašćur, and T. Horiguchi, *Physica A*, **339**, Iss. 3–4: 416 (2004).
112. T. Horiguchi, *Phys. Lett. A*, **104**, Iss. 4: 228 (1984); T. Horiguchi, *Phys. Lett. A*, **108**, Iss. 7: 353 (1985).
113. H. Kitatani, S. Miyashita, and M. Suzuki, *Phys. Lett. A*, **108**, Iss. 1: 45 (1985).
114. T. Horiguchi, *Physica A*, **136**, Iss. 1: 109 (1986).
115. K. Ziegler, *J. Magn. Magn. Mater.*, **60**, Iss. 2–3: 311 (1986).
116. V. Urumov, *Physica A*, **150**, Iss. 1: 293 (1988).

117. I. Jäger, *Surface Sci.*, **331–333**, Pt. 1: 156 (1995); idem, **398**, Iss. 3: 342 (1998).
118. G. Z. Wei, Z. H. Xin, and Jiang Wei, *J. Magn. Magn. Mater.*, **204**, Iss. 1–2: 144 (1999); Wei Jiang, G.-Z. Wei, and Z.-H. Xin, idem, **220**, Iss. 1: 96 (2000); idem, *Physica A*, **293**, Iss. 3–4: 455 (2001); Wei Jiang and G.-Z. Wei, idem, **284**, Iss. 1–4: 215 (2000).
119. S. Lacková and M. Jašćur, *J. Magn. Magn. Mater.*, **217**, Iss. 1–3: 216 (2000); idem, *Phys. Rev. E*, **64**: 036126 (2001); M. Jašćur and S. Lacková, *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, No. 36: L583 (2000).
120. T. Kaneyoshi, *Physica A*, **353**, August: 297 (2005).
121. А. Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов* (Москва: Наука: 1974).
122. A. G. Khachaturyan, *Theory of Structural Transformations in Solids* (New York: John Wiley & Sons: 1983).
123. Т. М. Радченко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **30**, № 8: 1021 (2008).
124. Т. М. Радченко, В. А. Татаренко, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **6**, № 3: 867 (2008).
125. Т. М. Radchenko and V. A. Tatarenko, *Solid State Phenom.*, **150**: 43 (2009).
126. T. M. Radchenko and V. A. Tatarenko, *Solid State Sci.*, **12**, No. 2: 204 (2010).
127. Н. М. Матвеева, Э. В. Козлов, *Упорядоченные фазы в металлических системах* (Москва: Наука: 1989).
128. Э. В. Козлов, В. М. Дементьев, Н. М. Кормин, Д. М. Штерн, *Структуры и стабильность упорядоченных фаз* (Томск: Изд-во Томского ун-та: 1994).
129. В. Н. Бугаев, В. А. Татаренко, *Взаимодействие и распределение атомов в сплавах внедрения на основе плотноупакованных металлов* (Киев: Наукова думка: 1989).
130. T. M. Radchenko and V. A. Tatarenko, *Physica E*, **42**, No. 8: 2047 (2010).
131. L.-Q. Chen and A. G. Khachaturyan, *Phys. Rev. B*, **44**, No. 9: 4681 (1991).
132. L. Q. Chen and A. G. Khachaturyan, *Kinetics of Ordering Transformations in Metals* (Eds. H. Chen and V. K. Vasudevan) (Warrendale, Pennsylvania: TMS: 1992), p. 197.
133. L.-Q. Chen and A. G. Khachaturyan, *Phys. Rev. B*, **46**, No. 10: 5899 (1992).
134. R. Poduri and L.-Q. Chen, *Acta Mater.*, **45**, No. 1: 245 (1997).
135. R. Poduri and L.-Q. Chen, *Acta Mater.*, **46**, No. 5: 1719 (1998).
136. Y. Wang, D. Banerjee, C. C. Su, and A. G. Khachaturyan, *Acta Mater.*, **46**, No. 9: 2983 (1998).
137. G. Ruben and A. G. Khachaturyan, *Acta Mater.*, **47**, No. 7: 1995 (1999).
138. S. Park and R. S. Ruoff, *Nature Nanotech.*, **4**: 217 (2009).
139. S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Nature*, **442**: 282 (2006).
140. A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, *Nano Lett.*, **8**: 902 (2008).
141. D. Lee, M. B. Muller, S. Gilje, R. B. Kaner, and G. G. Wallace, *Nature Nanotech.*, **3**: 101 (2008).
142. H. B. Heersche, P. Jarillo-Herrero, J. B. Oostinga, L. M. K. Vandersypen, and A. F. Morpurgo, *Nature*, **446**: 56 (2007).
143. B. Trauzettel, D. V. Bulaev, D. Loss, and G. Burkard, *Nature Phys.*, **3**: 192 (2007).
144. Z. Chen, Yu-M. Lin, M. J. Rooks, and P. Avour, *Physica E*, **40**: 228 (2007).
145. *Nanomaterials Handbook* (Ed. Yuri Gogotsi) (Boca Raton–London–New York: CRC Press–Taylor & Francis Group: 2006).
146. М. А. Кривоглаз, А. А. Смирнов, *Теория упорядочивающихся сплавов* (Москва: Физматгиз: 1958) (a); M. A. Krivoglaz and A. A. Smirnov, *The Theory of Order–Disorder in Alloys* (Elsevier: New York: 1965) (6).
147. А. А. Смирнов, *Молекулярно-кинетическая теория металлов* (Москва: Наука: 1966).
148. А. А. Смирнов, *Обобщенная теория упорядочения сплавов* (Киев: Наукова думка: 1986).
149. A. V. Shytov, D. A. Abanin, and L. S. Levitov, *Phys. Rev. Lett.*, **103**: 016806 (2009).