

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

МАГИСТЕРСКАЯ РАБОТА

«Моделирование формирования нанокластеров
олова в матрице германия»

Выполнил студент
205м группы
Нагаюк Денис Александрович

Научный руководитель:
к.ф.-м.н. Клавсюк Андрей Леонидович

Допущена к защите: _____

Зав. кафедрой _____

Москва

2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1 Квантовомеханический метод расчёта свойств атомных структур	5
1.1 Теория функционала плотности	5
1.2 Приближение локальной плотности	8
1.3 Обобщенно-градиентное приближение	9
1.4 Другие приближения	10
1.5 Алгоритм нахождения равновесной структуры	10
1.6 Расчётная ячейка для квантовомеханических расчётов ..	12
ГЛАВА 2 Методика компьютерного моделирования эволюции системы SnGe	15
2.1 Алгоритм Метрополиса.....	15
2.2 Потенциальная энергия системы атомов	16
2.3 Топология кристаллической решётки	18
2.4 Реализация алгоритма.....	19
2.5 Представление решётки в памяти	21
ГЛАВА 3 Результаты моделирования	22
3.1 Матрица германия	22
3.2 Энергии взаимодействия атомов Sn в матрице Ge	24
3.3 Эволюция системы	28
3.4 Проблема температурной зависимости	31
3.5 Поведение при других параметрах.....	34
3.6 Распределение характерных размеров кластеров	35
ВЫВОДЫ	38
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	39
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	40

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальное исследование физических закономерностей, лежащих в основе различных явлений, требует учёта всевозможных факторов, способных повлиять на его течение. В сочетании с техническими особенностями (такими как необходимости использования сложного оборудования), присущими некоторым областям физики, опытное изучение определённых процессов становится весьма дорогостоящим и трудоёмким. В подобных ситуациях всё большую роль начинает играть компьютерное моделирование. Численные расчёты позволяют оценивать величины, подбирать параметры и довольно достоверно предсказывать физические явления, а также сопутствующие им процессы. Это предоставляет широкие возможности для преодоления перечисленных выше затруднений в исследовании процессов природы. Таким образом, применение компьютерных методов является целесообразным, а порой даже необходимым.

В данной работе проводится исследование процессов образования упорядоченных структур атомарных размеров, происходящих в полупроводниках. Формирование нанокластеров в полупроводниковых системах с примесями является многообещающим направлением, поскольку результаты подобных исследований находят широкое применение во многих областях микроэлектроники, например, для синтезирования новейших оптоэлектронных материалов. Особую роль среди наноразмерных образований играют квантовые точки — небольшие области полупроводника, ограничивающие движение электронов и дырок по всем направлениям, что весьма примечательным образом сказывается на их электронных свойствах, которые представляют собой нечто среднее между свойствами большого объёмного материала и молекул сопоставимого размера. Более того, в случае квантовых точек, такие параметры, как ширина запрещённой зоны, могут быть подобраны в соответствии с нуждами конкретных практических задач просто за счёт изменения их формы и размера.

Идея проведения численного расчёта процесса формирования наноструктур в системе германий–олово мотивирована экспериментальной работой [1]. В ней слоистая структура из германия и сплава $Ge_{1-x}Sn_x$ подвергается отжигу, в результате которого происходит самоорганизация кластеров. Ха-

рактальной особенностью формирующихся областей является тот факт, что в них чередуются атомы двух типов. Подобная структура называется цинковой обманкой.

Целью данной работы является выяснение ключевых закономерностей процессов формирования наноразмерных областей в системе германий–олово, обладающих различными физическими свойствами.

На первом этапе работы в рамках теории функционала плотности [2, 3] проводится расчёт энергетических характеристик взаимодействия атомов олова в решётке германия в различных геометрических расположениях атомов относительно друг друга. Рассматриваются системы с малыми концентрациями олова, для которых, с использованием программного пакета Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [4], вычисляются энергии парных и тройных взаимодействий, в дальнейшем применяемые в сочетании с принципом суперпозиции для более быстрых оценок энергий составных систем.

На втором этапе работы проводится моделирование процессов самоорганизации методом Монте-Карло (в качестве реализации которого используется алгоритм Метрополиса [5]). Демонстрируется зависимость характерного типа получающихся в результате самоорганизации структур от основных параметров модели (к которым относятся величины энергий из уравнения суперпозиции). Особое внимание уделяется случаю величин, полученных исходя из первопринципных расчётов.

Таким образом, можно выделить основные задачи работы:

- В рамках различных приближений ТФП определить парную и тройную энергию взаимодействия атомов олова в матрице германия во всех возможных геометрических конфигурациях;
- Оценить применимость метода суперпозиции для расчёта энергий систем бóльшего числа атомов;
- Посредством моделирования выявить характерные закономерности процессов самоорганизации систем под действием отжига для различных значений входных параметров;
- Определить характерные размеры образующихся структур при помощи преобразования Фурье.

ГЛАВА 1

Квантовомеханический метод расчёта свойств атомных структур

В данной работе применяется программный пакет VASP [4], представляющий собой вычислительный комплекс для проведения компьютерного моделирования многоэлектронных систем атомарных масштабов. Численный расчёт электронной структуры проводится исходя из первых принципов квантовой механики — в рамках теории функционала электронной плотности. Применение такого подхода обеспечивает высокую эффективность в сочетании с хорошей точностью при исследовании свойств наноструктур. Также стоит отметить возможность применения молекулярной динамики для исследования процессов эволюции атомных структур во времени.

Несмотря на то, что в данной работе предполагается исследование систем значительно бóльших размеров, чем возможно смоделировать исходя из первых принципов квантовой механики, данный подход является основным для вычисления характеристик и параметров систем германий–олово, используемых в дальнейшем в этой работе.

1.1 Теория функционала плотности

Сложность исследования многоэлектронных систем можно понять из вида их гамильтониана ¹:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}, \quad (1.1)$$

$$\hat{T}\Psi(\mathbf{r}) = \int \nabla\Psi^*(\mathbf{r})\nabla\Psi(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (1.2)$$

$$\hat{V}\Psi(\mathbf{r}) = \int \nu(\mathbf{r})\nabla\Psi^*(\mathbf{r})\nabla\Psi(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (1.3)$$

¹Все дальнейшие выкладки представлены в системе атомных единиц: $\hbar = 1$, $m_e = \frac{1}{2}$, $e^2 = 2$, единицы длины равны боровскому радиусу $a_0 = 0.529177 \text{ \AA}$, энергия выражена в ридбергах $Ry = 13.6 \text{ eV}$.

$$\hat{U}\Psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \int \frac{\nabla\Psi^*(\mathbf{r})\nabla\Psi^*(\mathbf{r}')\nabla\Psi(\mathbf{r}')\nabla\Psi(\mathbf{r})d\mathbf{r}d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (1.4)$$

Данные формулы определяют операторы: \hat{T} — кинетическая энергия, \hat{V} — энергия взаимодействия электронов с потенциалом $\nu(\mathbf{r})$, \hat{U} — энергия электрон-электронного взаимодействия. В основе ТФП лежит утверждение, что все свойства многоэлектронной системы в невырожденном состоянии однозначно определяются функционалом, зависящим от распределения электронной плотности вокруг атомов. Это утверждение является следствием теорем Хоэнберга–Кона (Hohenberg – Kohn) [2, 3], демонстрирующих наличие взаимно-однозначного соответствия между электронной плотностью и волновой функцией основного состояния. В результате задача описания многоэлектронной системы сводится к одночастичной задаче с эффективным потенциалом.

Первая теорема Хоэнберга–Кона [2] утверждает, что полная энергия основного состояния системы E описывается функционалом электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$, причём с возможностью отделения энергии взаимодействия с внешним потенциалом $\nu(\mathbf{r})$:

$$E[\rho] = \int \nu(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho], \quad (1.5)$$

где $\hat{F} = \hat{T} + \hat{U}$ и зависит только от $\rho(\mathbf{r})$.

Утверждение второй теоремы состоит в том, что для любого внешнего потенциала $\nu(\mathbf{r})$ функционал $E[\rho]$ имеет минимум для некоторой функции плотности $\rho(\mathbf{r})$, причём:

$$N[\rho] \equiv \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N, \quad (1.6)$$

где N — число частиц в системе.

Таким образом, обозначив за E_0 энергию основного состояния, всегда верно [6], что:

$$\int \nu(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho] \geq E_0, \quad (1.7)$$

при этом равенство достигается для некоторой электронной плотности $\rho_0(\mathbf{r})$,

описывающей основное состояние системы, и её можно найти минимизацией функционала полной энергии системы $E[\rho]$.

Беря за μ множитель Лагранжа и используя принцип минимума функционала, получаем уравнение Эйлера:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \mu. \quad (1.8)$$

Поскольку явная форма функционала неизвестна, пользуясь (1.5), перепишем его из общего вида в такой:

$$E[\rho] = \int \nu(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + T_s[\rho] + E_{exc}[\rho], \quad (1.9)$$

где $T_s[\rho]$ — функционал кинетической энергии невзаимодействующего электронного газа. Выражение для $E_{exc}[\rho]$ получается таким:

$$E_{exc}[\rho] = F[\rho] - T_s[\rho] - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (1.10)$$

Данная формула определяет функционал энергии обменно – корреляционного взаимодействия. Введём понятие эффективного потенциала и запишем новый вид уравнения Эйлера:

$$\nu_{eff}(\mathbf{r}) = \nu(\mathbf{r}) + 2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \nu_{exc}(\mathbf{r}), \quad (1.11)$$

$$\nu_{exc} \equiv \frac{\delta E_{exc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (1.12)$$

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \nu_{eff}(\mathbf{r}) = \mu. \quad (1.13)$$

Последнее уравнение описывает движение невзаимодействующих частиц в эффективном потенциале. Задав эффективный потенциал, можно решить одночастичное уравнение Шрёдингера и найти $\rho(\mathbf{r})$ и $T_s[\rho]$:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (1.14)$$

$$[-\nabla^2 + \nu_{eff}(\mathbf{r})]\Psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\Psi_i(\mathbf{r}), \quad (1.15)$$

где Ψ_i называются спин-орбиталями Кона–Шэма. Таким образом, была получена система самосогласованных уравнений Кона–Шэма [7].

Несмотря на все плюсы описанного подхода, основной проблемой данной теории является отсутствие явного выражения для обменно – корреляционного функционала $E_{exc}[\rho]$ (1.10) и потенциала $\nu_{exc}(\mathbf{r})$, связанного с ним по формуле (1.12). Для решения системы уравнений необходимо задать недостающие выражения на основании некоторых физических предположений. Существует несколько подходов (или приближений), для преодоления описанных трудностей и замыкания системы уравнений.

1.2 Приближение локальной плотности

Идея приближения локальной плотности заключается в возможности рассматривать неоднородную систему как совокупность малых объёмов однородного взаимодействующего электронного газа. Для этого разобьём полную электронную плотность на две спиновые плотности:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}). \quad (1.16)$$

Введя обменно-корреляционную энергию, приходящуюся на малый объём неоднородного спин-поляризованного газа со спиновыми плотностями $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$ и $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$ запишем полную энергию системы как сумму вкладов всех малых объёмов:

$$E[\rho] = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int \rho(\mathbf{r})[\epsilon_{exc}(\mathbf{r}) - \nu_{exc}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (1.17)$$

в то время, как

$$E_{exc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) d\mathbf{r}. \quad (1.18)$$

Таким образом, в рамках приближения локальной плотности, задача о нахождении обменно-корреляционной энергии и потенциала в неоднород-

ной системе сводится к задаче о расчёте плотности обменно – корреляционной энергии однородного электронного газа. Для практического применения можно использовать различные параметризации этой плотности, широко представленные в литературе [8–10]. Используемая далее аббревиатура LDA происходит от английского названия приближения — Local Density Approximation.

1.3 Обобщенно-градиентное приближение

Как видно из описанных выше уравнений, приближение LDA будет являться довольно точным только в пределе медленно меняющихся спиновых плотностей, и, соответственно, иногда может давать ошибочные результаты. Так, существенное отклонение появляется при определении энергии возбуждённых состояний и ширины запрещённой зоны в полупроводниках. Для повышения точности, в выражение для обменно–корреляционной энергии вносят градиентные поправки [11].

В обобщённом градиентном приближении (англ. Generalized Gradient Approximation, GGA) обменно–корреляционный функционал зависит не только от плотности, но и от её градиента [12]:

$$E_{exc} = E_{exc}^{LDA} + \int G_2(\rho)(\nabla\rho)d\mathbf{r} + \int [G_4(\rho)(\nabla^2\rho)^2 + \dots]d\mathbf{r} + \dots, \quad (1.19)$$

$$E_{exc}^{GGA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int f(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow, \nabla\rho_\uparrow, \nabla\rho_\downarrow)d^3\mathbf{r}. \quad (1.20)$$

Данное приближение наиболее широко используется для расчёта твёрдых тел, поскольку исправляет основные недочёты приближения локальной плотности.

1.4 Другие приближения

В данной работе также применялись и другие типы потенциалов, а именно: Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [13, 14] и два улучшения к уже имеющимся, а именно два, так называемых, ультрамягких псевдопотенциала Ultrasoft Pseudopotential [15] — USPP LDA и USPP GGA. Их подробное описание выходит за рамки работы.

1.5 Алгоритм нахождения равновесной структуры

Расчётная ячейка представляет собой область пространства, внутри которой расположено определённое количество атомов (обычно от нескольких десятков до нескольких сотен). На неё наложены граничные периодические условия Борна–Кармана, которые, как известно, хорошо подходят для сшивания волновых функций объёмных систем. В соответствии с адиабатическим приближением Борна–Оппенгеймера, ввиду сильного различия между массами ядер и электронов, при моделировании электронного облака, движение электронов можно рассматривать в потенциале неподвижных ионов, в то время, как при исследовании движения ядер, считать, что электронные оболочки успевают подстроиться под это движение. Таким образом, задача нахождения равновесной структуры сводится к двум вложенным циклам: во внутреннем производится определение электронной структуры при заданном расположении ядер, в то время как во внешнем производится смещение самих ядер под действием сил со стороны электронных оболочек.

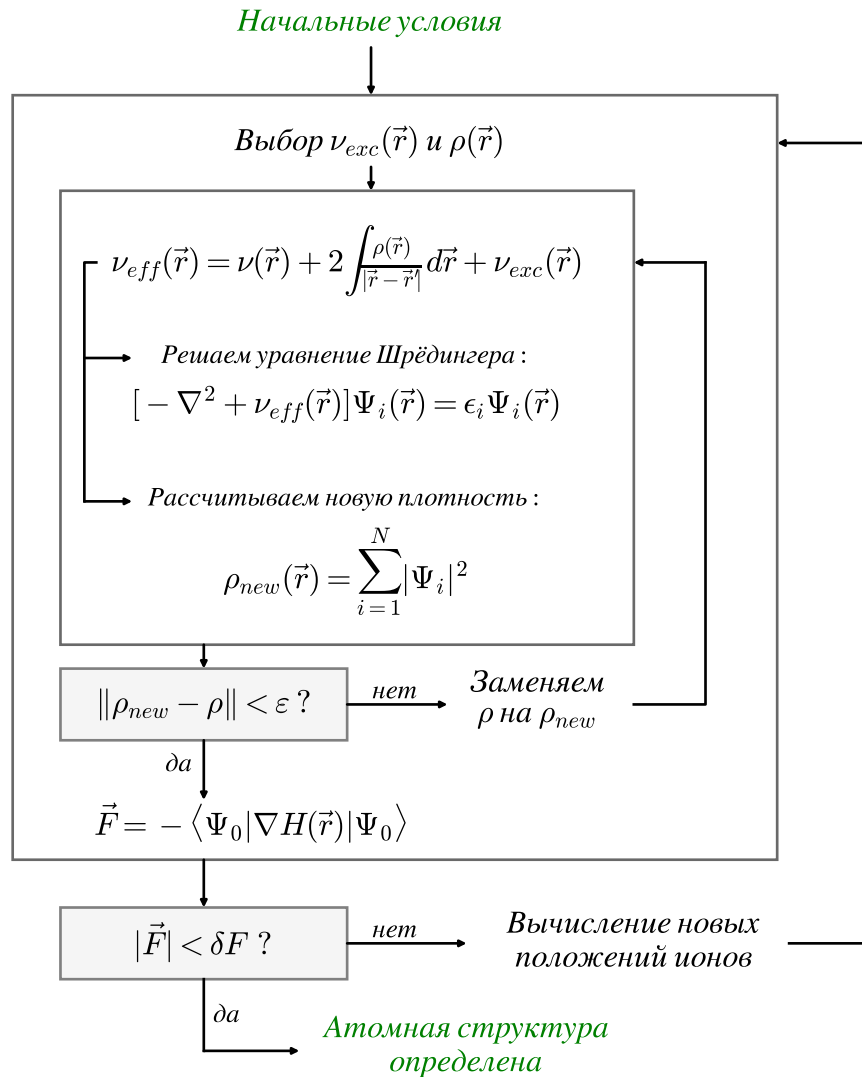


Рисунок 1.1 — Принцип работы молекулярной динамики в программе VASP.

Численное решение приведённой выше системы самосогласованных уравнений Кона–Шэма проводится итерационным методом до полного согласования электронной плотности системы [11], как представлено на рисунке 1.1. Для решения задачи о нахождении электронной плотности, минимизирующей функционал полной энергии, то есть реализующей основное состояние, существует много методов. После нахождения приближения для обменно-корреляционной плотности получается система одноэлектронных уравнений Кона–Шэма. Для нахождения собственных значений энергии и волновых функций электронов необходимо вычислить коэффициенты раз-

ложения их по заранее определённом базису. Для VASP этот базис составляют плоские волны [16], и, поскольку валентные электроны не являются сильно связанными, возможно представление их волновых функций как линейной комбинации плоских волн. При этом, для возможности численного решения спектр рассматриваемых волн должен быть ограничен, то есть $|k^2| < E_{cut}$, где граница энергии выбирается из соображений о наличии достаточного числа волн и соответствует физическим представлениям об ограниченности кинетической энергии электрона в реальной системе.

Когда согласование достигнуто, рассчитывается электронная плотность и полная энергия системы. После нахождения всех одночастичных собственных функций основного состояния, по теореме Хельмана–Фейнмана вычисляются силы, действующие на атомы элементарной ячейки:

$$\vec{F} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \langle \Psi_0 | H(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle = -\langle \Psi_0 | \nabla H(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle, \quad (1.21)$$

где Ψ_0 - волновая функция основного состояния.

Если силы меньше некоторых пороговых, вычисления считаются законченными; если же они велики, ионы смещаются под действием сил, алгоритм попадает на новую итерацию, и решение уравнений Кона–Шэма начинается для нового расположения атомов, до тех пор, пока система не придёт в состояние с наименьшей энергией.

1.6 Расчётная ячейка для квантовомеханических расчётов

Для проведения моделирования предлагается использовать несколько видов расчётных ячеек, которые можно разделить на два класса. Поскольку германий имеет гранецентрированную кубическую решётку алмазного типа, в качестве базиса можно выбрать минимум два атома (параметр решётки в данном случае определяет лишь масштаб и принят за единицу). Стоит обратить внимание, что в таком случае вектора трансляции не являются ортогональными.

Координаты:

$$\begin{pmatrix} 0, & 0, & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 1/4, & 1/4, & 1/4 \end{pmatrix}$$

Вектора трансляции:

$$\begin{pmatrix} 0, & 1/2, & 1/2 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 1/2, & 0, & 1/2 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 1/2, & 1/2, & 0 \end{pmatrix}$$

Транслировав такую систему несколько раз, можно увеличить ячейку в $8 = 2^3$, $27 = 3^3$, $64 = 4^3$ и т.д. раз, получая систему, состоящую, соответственно, из 16, 54, 128 и т.д. атомов. Ячейки, содержащие такое количество базисных атомов, изображены на рисунке 1.2. Мы будем относить их к первому классу.

Если изначально выбрать базисные атомы так, чтобы вектора трансляции были ортогональными, то в расчётной ячейке будет 8 атомов, а вектора трансляции будут иметь длину, равную параметру решётки.

Координаты:

$$\begin{pmatrix} 0, & 0, & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 1/2, & 1/2, & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 1/4, & 3/4, & 1/4 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 3/4, & 1/4, & 1/4 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0, & 1/2, & 1/2 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 1/2, & 1, & 1/2 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 1/4, & 1/4, & 3/4 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 3/4, & 3/4, & 3/4 \end{pmatrix}$$

Вектора трансляции:

$$\begin{pmatrix} 1, & 0, & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0, & 1, & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0, & 0, & 1 \end{pmatrix}$$

Аналогично, транслировав такую ячейку, можно получить 64, 216 и т.д. атомов. Системы с таким количеством базисных атомов изображены на рисунке 1.3, и относятся ко второму классу.

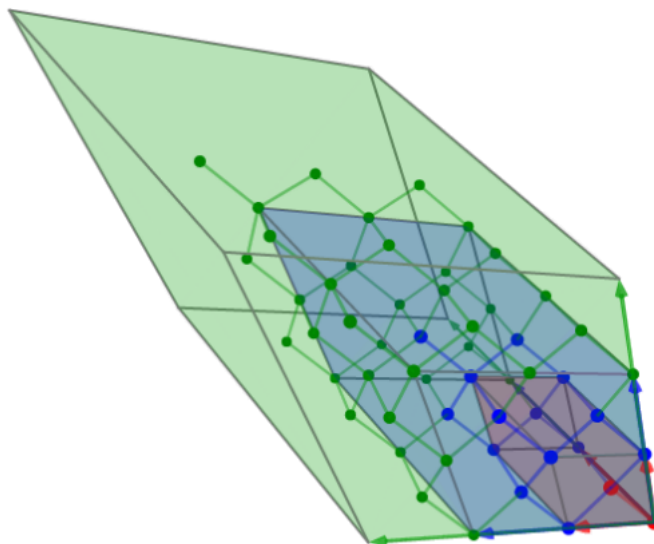


Рисунок 1.2 — Пример расчётных ячеек с 2 (красными), 16 (синими и красными) и 54 (зелёными, синими и красными) атомами.

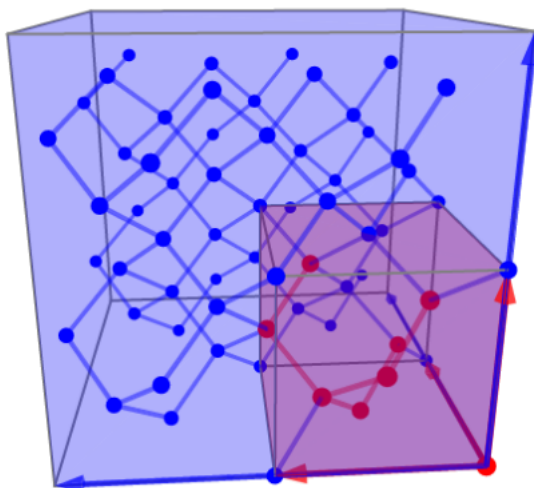


Рисунок 1.3 — Пример расчётных ячеек с 8 (красными) и 64 (синими и красными) атомами.

Поскольку оба базиса имеют как свои достоинства, так и недостатки, в данной работе используются расчётные ячейки с различными количествами атомов, принадлежащие обоим классам.

ГЛАВА 2

Методика компьютерного моделирования эволюции системы SnGe

Задача по определению характерных особенностей самоорганизующихся структур тесно связана с вопросом об условиях и причинах их формирования, а также с выбором подходящей модели для их описания. Как уже говорилось выше, теория функционала электронной плотности позволяет проводить вычисления для ячеек, содержащих порядка сотни атомов, однако для исследования систем больших размеров необходимы другие методы. Стоит заметить, что поскольку процесс отжига, при котором и наблюдается самоорганизация, является вероятностным, получение исчерпывающего описания результирующего состояния, вообще говоря, является избыточным. Таким образом, задача моделирования формирования кластеров сводится к задаче минимизации энергии системы путём последовательного прохождения ею физически близких состояний. В качестве решения предлагается использовать метод Монте-Карло, реализовав его в виде алгоритма Метрополиса [5].

2.1 Алгоритм Метрополиса

Алгоритм Метрополиса обычно реализуется следующим образом [5]. Для текущего состояния системы рассчитывается его потенциальная энергия E_i , затем в конфигурацию системы вносится некоторое изменение (обычно заключающееся в обмене двух соседних атомов местами). Для получившегося состояния вновь рассчитывается его энергия E_n . Эти энергии сравниваются, и, если новое состояние является энергетически выгодным, — переход к нему считается произошедшим. В противном случае событие разыгрывается. Это позволяет системе выбираться из локальных минимумов энергии за счёт наличия ненулевой температуры, а, значит, и флуктуаций. Вероятность разыгрываемого события определяется соотношением:

$$\exp\left(-\frac{E_n - E_i}{kT}\right) \geq \xi, \quad (2.1)$$

где $k = 8.617332 \cdot 10^{-2}$ мэВ/К — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, ξ — случайная величина, равномерно распределённая на отрезке $[0, 1]$.

Если условие (2.1) не выполняется, то система остаётся в i -ом состоянии. Таким образом, чем бóльшее значение потенциальной энергии имеет система в n -ом состоянии, тем с меньшей вероятностью она переходит в это состояние. В итоге, в среднем система стремится к состоянию глобального минимума энергии, успешно преодолевая локальные минимумы, как и должно происходить в реальном эксперименте. Анализируя серии расчётов, использующих одинаковые начальные условия, можно собирать данные о процессе отжига, а также исследовать наиболее вероятные результирующие состояния системы.

2.2 Потенциальная энергия системы атомов

В общем случае потенциальная энергия системы взаимодействующих атомов определяется суммой величин потенциалов в точках нахождения каждого из атомов, с учётом того факта, что сам потенциал создаётся всеми остальными атомами. Эту сумму можно разбить на парные, тройные и более сложные взаимодействия:

$$E(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i=1}^N E_1(\vec{r}_i) + \frac{1}{2!} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N E_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \frac{1}{3!} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N E_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots \quad (2.2)$$

В формуле также участвует собственная энергия атомов (первое слагаемое), и, в силу постоянства их числа, её величина не меняется и задаёт лишь нормировку в расчётах. Поскольку в нашем случае основную роль играют парные взаимодействия, остальными можно пренебречь. Также стоит отметить тот факт, что в случае однородного изотропного пространства, парные взаимодействия будут зависеть исключительно от расстояния между атомами в паре, причём для однородной кристаллической решётки эти расстояния будут некоторыми дискретными величинами, определяющими

ся взаимным расположением атомов в пространстве. Таким образом, разумно разбить энергию $E_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = E_2(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ на набор энергий $E_{\Delta r_{ij}}$ для разных значений аргумента. В итоге имеем:

$$E(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \approx N \cdot E_1 + \frac{1}{2} (N_1 \cdot E_{\Delta r_1} + N_2 \cdot E_{\Delta r_2} + N_3 \cdot E_{\Delta r_3} + \dots) \quad (2.3)$$

где N_k — число пар атомов на расстоянии Δr_k , а $E_{\Delta r_k} = E_2(\Delta r_k)$. Величины расстояний для гранцентрированной кубической решётки алмазного типа будут представлены ниже.

Обобщим эту модель на систему из двух типов атомов (германия и олова). Учитывая, что $N = N_{Ge} + N_{Sn}$, а также, что энергия единичного атома зависит только от его типа, то $N \cdot E_1 \rightarrow N_{Ge}E_{Ge} + N_{Sn}E_{Sn}$. Парные же взаимодействия разобьются на три типа: германий–германий, германий–олово, олово–олово. Введём:

$$E_{Ge \times Ge} = \frac{1}{2} (N_{Ge \times Ge} \cdot E_{\Delta r_1}^{Ge \times Ge} + N_{Ge \times Ge} \cdot E_{\Delta r_2}^{Ge \times Ge} + \dots) \quad (2.4)$$

$$E_{Ge \times Sn} = \frac{1}{2} (N_{Ge \times Sn} \cdot E_{\Delta r_1}^{Ge \times Sn} + N_{Ge \times Sn} \cdot E_{\Delta r_2}^{Ge \times Sn} + \dots) \quad (2.5)$$

$$E_{Sn \times Sn} = \frac{1}{2} (N_{Sn \times Sn} \cdot E_{\Delta r_1}^{Sn \times Sn} + N_{Sn \times Sn} \cdot E_{\Delta r_2}^{Sn \times Sn} + \dots) \quad (2.6)$$

И тогда:

$$E = N_{Ge}E_{Ge} + N_{Sn}E_{Sn} + N_{Ge \times Ge}E_{Ge \times Ge} + 2N_{Ge \times Sn}E_{Ge \times Sn} + N_{Sn \times Sn}E_{Sn \times Sn} \quad (2.7)$$

Если не предполагается наличие в решётке вакансий, то количество пар атомов каждого типа ($E_{\Delta r_i}^{Ge \times Ge}$, $E_{\Delta r_i}^{Ge \times Sn}$ и $E_{\Delta r_i}^{Sn \times Sn}$ из формул (2.4)–(2.6)) оказывается связанным между собой и с суммарным числом атомов соответствующих типов. Это позволяет использовать меньшее число параметров для задания энергии системы, ограничиваясь только тремя: E_{Ge} , E_{Sn} и $E_{Sn \times Sn}$. Таким образом, для возможности вычисления суммарной потенциальной энергии системы, содержащей неизменное число атомов каждого из сортов, необходимо знать энергию взаимодействия пары атомов олово–олово для всех из возможных взаимных расположений.

2.3 Топология кристаллической решётки

В связи с тем, что количество соседних атомов возрастает достаточно быстро (пропорционально третьей степени расстояния), а энергия парного взаимодействия убывает, достаточно рассматривать лишь некоторую окрестность выбранного атома, чтобы с необходимой точностью получить значение энергии (метод сферического ограничения [17]). Выбор размеров этой окрестности зависит от значений энергии парных взаимодействий, получаемых из квантовомеханического расчёта, а также от типа кристаллической решётки.

Рассмотрим произвольный атом в матрице германия. Отсортируем все окружающие его атомы по расстоянию до него и классифицируем. Так, в гранцентрированной решётке алмазного типа он обладает четырьмя ближайшими (или первыми) соседями по валентной связи, двенадцатью вторыми по дальности соседями, и так далее. В таблице 2.1 приводятся соответствующие количества атомов и расстояние до них.

Номер соседей:	№1	№2	№3	№4	№5	№6	...
Количество:	4	12	12	6	12	24	...
Квадрат расстояния:	3/16	8/16	11/16	16/16	19/16	24/16	...

Таблица 2.1 — Соседние атомы в гранцентрированной решётки типа алмаза. Параметр решётки принят за единицу.

Подобное описание, однако, не позволяет учитывать взаимное расположение n -ых соседей между собой. Поскольку алгоритм Метрополиса в реализации, выбранной в данной работе, предполагает возможность обмена местами атомов, находящихся именно на первых соседях, то стоит рассмотреть граф взаимоотношений: какие из соседей являются ближайшими соседями между собой. На рисунке 2.1 приводится соответствующая диаграмма — группы атомы, находящиеся между собой на минимальном возможном расстоянии (т.е. являющиеся ближайшими соседями друг относительно друга), соединяются линией. Стоит обратить внимание на то,

что n -е и $n + 1$ -е соседи некоторого атома вовсе не обязательно являются ближайшими соседями друг-другу (что на данной схеме видно на примере 4-ых и 5-ых, а также 7-ых и 8-ых).

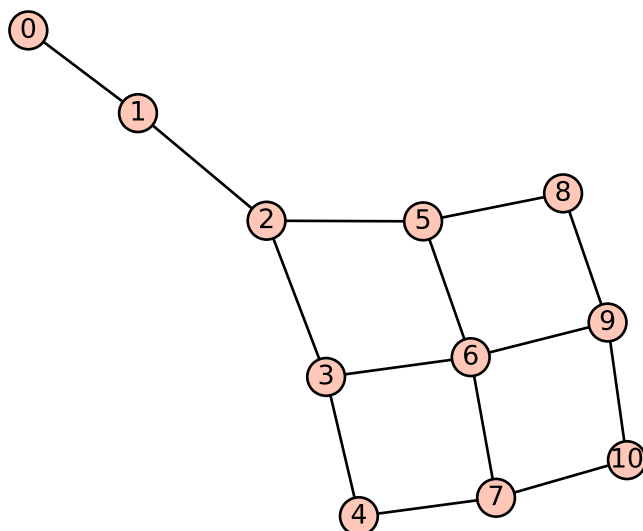


Рисунок 2.1 — Граф отношений между атомами вплоть до десятых соседей. Элементом «0» обозначен атом, к которому привязана система отсчёта. Линия соответствует возможности перехода за один шаг алгоритма.

2.4 Реализация алгоритма

Для проведения вычислительно затратной части расчётов была написана многопоточная программа на языке Delphi, в то время как последующая обработка данных проводилась в системе компьютерной алгебры SageMath. Это позволило использовать высокую скорость вычислений, присущую компилируемым языкам, в сочетании с гибкостью и интерактивностью, предлагаемой интерпретируемыми языками.

Параметры модели задаются в специальном конфигурационном файле и включают в себя:

- Размер области моделирования (по трём осям);
- Тип используемого задания начальных условий;
- Доля атомов примеси в системе;
- Потенциальные энергии взаимодействия атомов олова в матрице германия;
- Температура и её масштабирующий фактор (константа Больцмана);

- Режим расчёта и размер ансамбля систем;
- Критерий остановки моделирования.

Поскольку программа создавалась с расчётом на моделирование систем большого числа атомов, для ускорения расчётов применялось многопоточное программирование и некоторые другие методы оптимизации. Так, в силу использования граничных периодических условий, число атомов каждого типа в системе не меняется, а значит, для ускорения выбора атома олова с целью проведения с ним шага алгоритма Метрополиса, можно хранить в памяти список координат всех атомов олова, что позволяет производить выбор атома-кандидата за $O(1)$.

Программа позволяет производить параллельные расчёты на ансамбле систем, каждая из которых представляется объектом, инкапсулирующим все необходимые для расчёта данные (такие как представление кристаллической решётки в памяти и текущее значение энергии системы). Объект предоставляет ряд функций-методов, которые позволяют управлять его состоянием и используются для проведения манипуляций с системой, а именно:

- Создание объекта с заполнением его передаваемой функцией, определяющей расположение атомов примеси;
- Проведение одного шага алгоритма Метрополиса;
- Проведение серии шагов с учётом критерия остановки;
- Сохранение элемента объёма в файл для последующего анализа в системе компьютерной алгебры.

Помимо сохранения финального и (опционально) промежуточных состояний, возможна запись динамики суммарной энергии от времени. Подобные данные, собранные с ансамбля, весьма важны при анализе того, насколько быстро система приближается к состоянию минимума энергии. В сочетании с величиной разброса энергии от системы к системе, это является хорошим критерием остановки моделирования.

За расположение атомов примеси отвечает отдельный модуль, предоставляющий набор функций заполнения:

- Случайное заполнение всего объёма атомами с концентрацией примеси в окрестности данной;

- Случайное заполнение всего объёма фиксированным количеством атомов;
- Случайное заполнение некоторого слоя из всего объёма заданным числом атомов;
- Копирование данных из специально подготовленного файла.

2.5 Представление решётки в памяти

Как известно, кристалл германия имеет довольно сложную структуру — гранецентрированную кубическую решётку алмазного типа, — что означает, что при выборе ортогональных векторов трансляции по целочисленным координатам будут располагаться не только атомы, но и пустоты. Для экономичного использования памяти и упрощения алгоритма выбора соседей атома, можно использовать задание системы в неортогональном базисе. В таком случае, поскольку решётка алмазного типа содержит две гранецентрированные подрешётки, все атомы системы получают целочисленные координаты в 4-х мерном массиве (x', y', z', w') , где последняя координата w' может принимать всего два значения 0..1. Матрица преобразования для перехода из ортогонального представления в компактное неортогональное будет иметь вид, представленный в данном выражении:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 2 & 2 & 1 \\ 2 & 0 & 2 & 1 \\ 2 & 2 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \\ w' \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

ГЛАВА 3

Результаты моделирования

Несмотря на то, что в программу, реализующую алгоритм Метрополиса, заложена возможность использовать произвольные выражения при расчёте энергии i -состояния, сложность используемой зависимости может оказывать существенное влияние на скорость вычислений. Как уже говорилось выше¹, для получения приемлемой точности можно использовать метод сферического ограничения [17]. Для определения коэффициентов разложения энергии 2.3, а также того, какие члены этого выражения использовать, необходимо провести расчёты исходя из первых принципов квантовой механики (в рамках ТФП).

3.1 Матрица германия

После моделирования чистой матрицы германия (с параметром решётки $a_{Ge} = 5.660 \text{ \AA}$) предлагается в малых концентрациях замещать атомы германия на атомы олова. Олово, также как и германий, является четырёхвалентным и, в аллотропной модификации α -Sn, является полупроводником, имея кубическую решётку алмазного типа с $a_{Sn} = 6.491 \text{ \AA}$. Несмотря на то, что при комнатной температуре олово кристаллизуется в тетрагональную фазу β -Sn, возможно выращивание кубической фазы и, при температурах, превышающих критическую $T_{crit} = 13 \text{ }^\circ\text{C}$ [18].

При использовании малых концентраций примеси, структура решётки должна оставаться первоначальной, в то время как её параметр может немного варьироваться. Согласно эмпирическому закону Vegarda [19] его величина будет линейно зависеть от концентрации примеси:

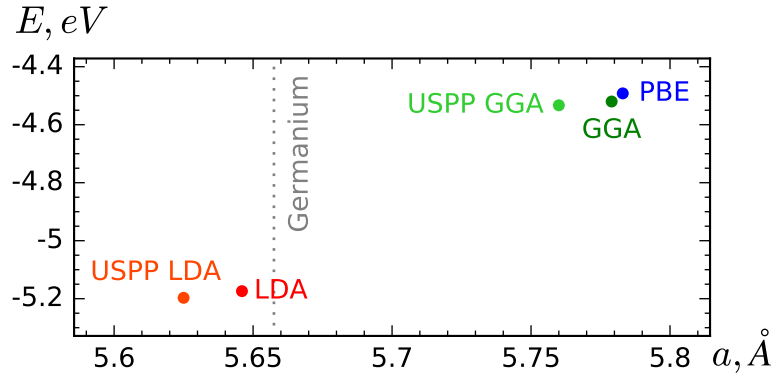
$$a_{Ge_{1-x}Sn_x} = a_{Ge} \cdot (1 - x) + a_{Sn} \cdot x, \quad (3.1)$$

где x — доля атомов олова.

Была проведена серия расчётов равновесной структуры чистого германия для определения того, какую оценку для a_{Ge} дают различные прибли-

¹см. раздел «Топология кристаллической решётки»

жения теории функционала плотности. Для этого, после проверки устойчивости геометрического расположения атомов в узлах ГЦК-алмазной решётки (за счёт малого смещения их из положения равновесия), было проведено моделирование набора систем с одним свободным параметром (пространственным масштабом). Та величина параметра, при которой энергия системы минимальна, и является равновесной. Подобные вычисления были проведены для всех пяти видов потенциалов с использованием сетки в обратном пространстве $10 \times 10 \times 10$. Результаты данного моделирования представлены в таблице 3.1.



	LDA	USPP LDA	GGA	USPP GGA	PBE
$a, \text{Å}$	5.646	5.625	5.779	5.760	5.783
E, eV	-5.174	-5.197	-4.520	-4.533	-4.492

Таблица 3.1 — Постоянная решётки и энергия основного состояния (на один атом) для различных типов потенциалов. Пунктирной линией обозначен параметр решётки реального германия.

Как можно увидеть из таблицы, величины имеют некоторый разброс, хотя параметры решётки и расположены близко к реальному значению. Наибольшее значение постоянной решётки получается при использовании потенциала PBE, наименьшее у USPP LDA. В дальнейшем эти величины используются как параметры матрицы, в которую помещаются примеси в малых концентрациях.

3.2 Энергии взаимодействия атомов Sn в матрице Ge

Идея расчёта энергии взаимодействия пары или тройки атомов примеси в матрице германия состоит в сравнения энергии системы, где эти атомы разнесены на бесконечность, с системой, где они находятся в заданной близости друг от друга. Строго говоря, даже в ситуации, когда в расчётной ячейке присутствует лишь один атом примеси, он по-прежнему будет взаимодействовать со своими образами, находящимися в образах всей ячейки (в силу использования граничных периодических условия Борна–Кармана). Это же относится и к системам с компактным расположением небольшого числа атомов, причём даже в бóльшей мере: вместо взаимодействия со своим образом, находящимся на строго фиксированном расстоянии (равным размеру расчётной ячейки в этом направлении), атом может взаимодействовать с образом другого атома ячейки, который может оказаться заметно ближе.

Это приводит к тому, что выбор размера ячейки должен определяться, с одной стороны, тем, для какого расчёта она будет использоваться (чтобы минимизировать влияние на результат атомов из соседних образов), а, с другой стороны, тем, насколько детализированную сетку в обратном пространстве можно задать для этой ячейки, чтобы при этом моделирование закончилось за приемлемое время. Данный выбор был сделан на основе таблицы 3.2, в которой приведены соответствующие минимальные расстояния между произвольным атомом и всеми возможными изображениями примесных атомов.

Номер соседей:	№1	№2	№3	№4	№5
Квадрат расстояния:	3/16	8/16	11/16	16/16	19/16
Для 16 атомов [I]	19/16	24/16	27/16	48/16	19/19
Для 54 атомов [I]	51/16	32/16	35/16	40/16	19/16
Для 64 атомов [II]	51/16	40/16	27/16	16/16	35/16
Для 128 атомов [I]	99/16	72/16	75/16	80/16	51/16
Для 216 атомов [II]	123/16	104/16	83/16	64/16	91/16
Для 250 атомов [I]	163/16	128/16	131/16	136/16	99/16

Таблица 3.2 — Квадраты минимального расстояния между одним из примесных атомов ячейки и ближайшим изображением для ячеек различных размеров. В квадратных скобках указан тип системы.

Стоит обратить внимание на интересный эффект, заключающийся в том, что использование ячейки из 64 атомов оказывается значительно менее эффективным, чем использование ячейки из 54 атомов, поскольку при её применении на моделирование будет потрачено не только больше времени, но и результат окажется менее точным. Красным выделены самые плохие случаи, когда расстояние до изображения оказывается меньшим или равным расстоянию до парного атома из основной ячейки.

Для вычисления коэффициентов разложения энергии в суперпозицию для каждого из потенциалов были проведены расчёты с использованием 6 видов ячеек: беспримесный германий, германий с одним атомом олова на ячейку, и германий с парой атомов олова на ячейку на расстоянии от первых до четвёртых соседей. Полученные значения представлены в таблице 3.3.

Потенциал	Энергия, эВ		Энергия, мэВ				
	E_{Ge}	E_{Sn}	$E_1^{Ge \times Sn}$	$E_2^{Ge \times Sn}$	$E_3^{Ge \times Sn}$	$E_4^{Ge \times Sn}$	$E_\infty^{Ge \times Sn}$
GGA	-4.515	-3.287	257.9	-1.6	1.5	0.4	0
USPP GGA	-4.515	-3.286	246.3	-1.7	1.5	0.8	0
LDA	-5.172	-3.843	278.0	-0.9	1.4	0.4	0
USPP LDA	-5.172	-3.843	259.5	-0.6	1.3	0.4	0
PBE	-4.497	-3.266	257.3	-2.0	1.5	0.7	0

Таблица 3.3 — Энергии, приходящиеся на атомы германия и олова, а также энергии пар атомов германий–олово с различными расстояниями между ними для всех видов потенциалов. Энергия взаимодействия пары германий–олово на бесконечности принята за 0. Расчётная ячейка содержала $N = 54$ атома, сетка в обратном пространстве $7 \times 7 \times 7$.

Можно заметить, что характерное поведение величин одинаково для всех представленных потенциалов. Таким образом, из Ab-initio расчётов следует, что для данных систем характерно сильное отталкивание атомов олова на первых соседях, слабое притяжение на вторых, слабое отталкивание на третьих, и почти полное отсутствие взаимодействия на четвёртых. Величины, тем не менее, вероятно, являются сильно заниженными, поскольку характерные температуры, при которых тепловые флуктуации будут достаточными для преодоления данных потенциальных барьеров, оказываются довольно низкими, и не отвечают тем, при которых действительно наблюдается заметное диффундирование атомов олова в матрице германия, и, соответственно, проводится отжиг. Вопрос о корректировке данных значений будет рассмотрен позднее. Величины же E_{Ge} и E_{Sn} не представляют особого интереса, поскольку при зафиксированном числе и типе атомов в ячейке, данные параметры отвечают лишь за сдвиг начала отсчёта энергии.

Быстро убывающие по модулю значения коэффициентов указывают на применимость сферического ограничения к данной системе. А из полученных значений, в сочетании с данными о количестве атомов-соседей опреде-

лённого номера, представленных в таблице 2.1 можно сделать вывод, что для дальнейшего моделирования достаточно ограничится учётом взаимодействия с первыми, вторыми и третьими соседями.

Для проверки того, насколько хорошо применима суперпозиция для вычисления энергии систем с более сложным расположением атомов, были дополнительно проведены расчёты для систем с тройками атомов (что, помимо всего прочего, позволяет найти коэффициенты энергий тройных взаимодействий), а также для набора компактных систем примесных атомов. Величины взаимодействий всех возможных взаимных расположений троек атомов на удалении не более чем третьи соседи друг от друга представлены в таблице 3.4.

Энергия $E_{S_n \times S_n \times S_n}^{(N_1, N_2, N_3)}$, мэВ			
(1, 1, 2)	(1, 2, 3)	(2, 2, 2)	(2, 3, 3)
0.4	-0.1	0.0	0.0

Таблица 3.4 — Энергия взаимодействия троек атомов, добавочная по отношению к энергии парных взаимодействий. Тройки чисел обозначают номера соседей, которым являются друг к другу каждая из пар в тройке атомов. Потенциал GGA, сетка в обратном пространстве $7 \times 7 \times 7$.

Как можно видеть, величины энергий оказываются очень малы, и их учёт или игнорирование привнесёт лишь малое отклонение в результирующей энергии. Расчёты компактных систем показывают аналогичный результат, что позволяет нам при вычислении энергии методом суперпозиции ограничиться учётом только парных взаимодействий в окрестности третьих соседей, как представлено на рисунке 3.1.

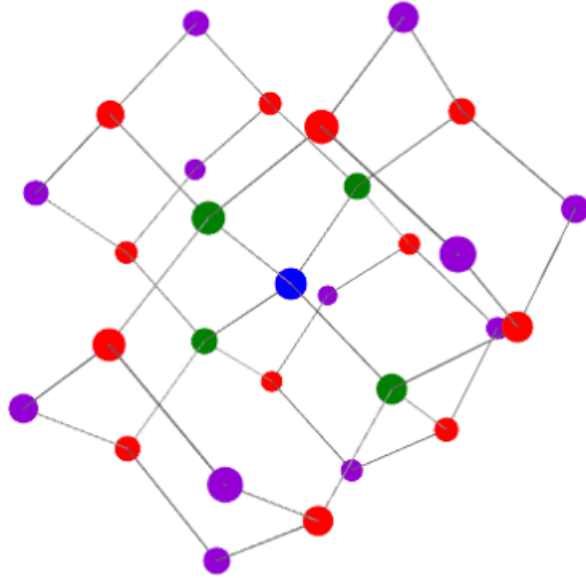


Рисунок 3.1 — Геометрическое расположение атомов, влияние которых учитывается в модели для вычисления энергии центрального (синего) атома. Зелёным цветом отмечены первые соседи, красным — вторые, фиолетовым — третьи.

3.3 Эволюция системы

После написания программы и проверки математической корректности используемых в ней формул критерия остановки моделирования, были проведены расчёты для систем со случайным распределением начальных условий и значениями энергий взаимодействия, полученными из первопринципных расчётов. Конечно, в силу использования вероятностного алгоритма, результат каждого конкретного расчёта является случайным. Это говорит о том, что для получения полной картины необходимо использовать ансамбли систем, эволюционирующих при одинаковых внешних условиях. Для обработки получаемых данных необходимо группировать величины по близости получаемых значений и строить плотности распределения числа систем, для которых выбранная величина попала в заданный интервал.

Так, на рисунке 3.2 в логарифмическом масштабе от пройденного числа шагов алгоритма представлена динамика потенциальной энергии, происходящейся на один атом примеси в ансамбле из 10 тысяч систем по 8192 атома каждая, по мере организации их в компактные структуры. Более интенсивным синим цветом обозначены состояния, в которых находится

большее число систем. Как видно, алгоритм работает ожидаемым образом: независимо от начальной энергии (которая имеет существенный разброс из-за используемых начальных условий), её значение постепенно уменьшается и асимптотически выходит на отрицательную величину. Использование подобных ансамблей позволяет легко оценивать необходимое число шагов алгоритма для достижения минимума энергии в пределах допустимой погрешности.

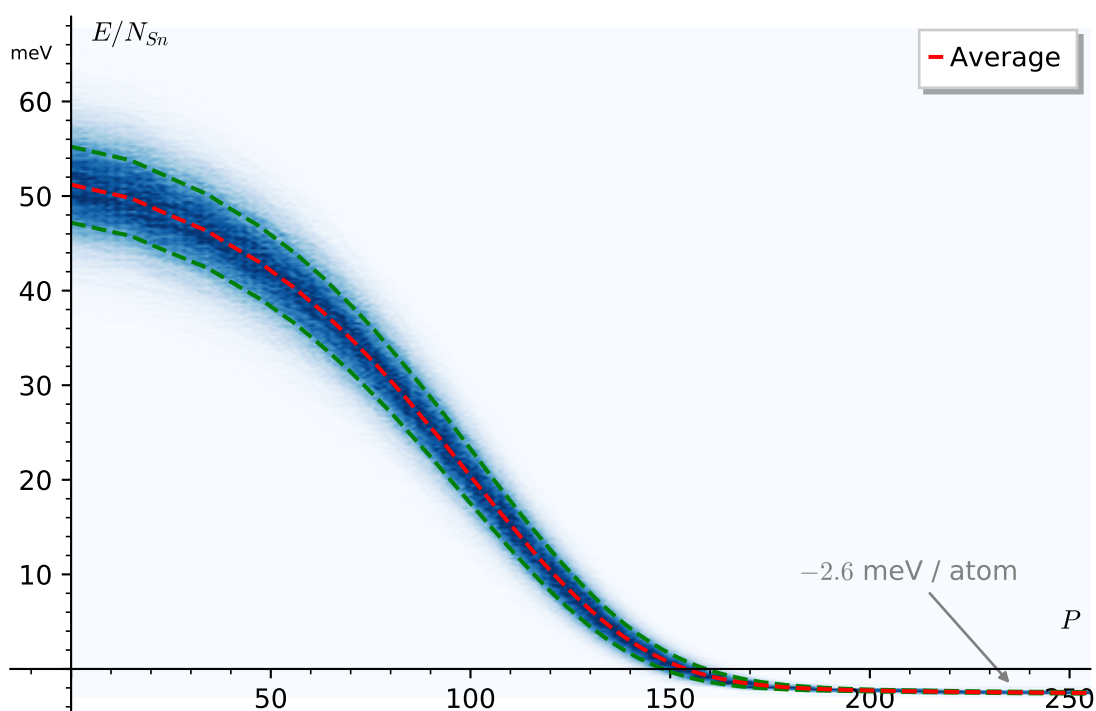


Рисунок 3.2 — Зависимость энергии, приходящейся на один атом примеси, от номера этапа. Переходу от точки наблюдения P к $P + 1$ соответствует $[1.027^P]$ шагов алгоритма Метрополиса. Суммарное количество шагов алгоритма для каждой системы — $\sum_{P=0}^{249} [1.027^P] = 28886$. Ансамбль из 10 тысяч систем по 16384 атома. Параметр температуры $T = 5K$, число атомов в примеси является случайным и распределено по биномиальному закону с математическим ожиданием в $N_{S_n} = N/10$. Красной линией отмечено среднее значение энергии для всего ансамбля. Две зелёные линии описывают разброс величины энергии.

Приведённый на рисунке 3.3 график описывает разброс энергии, а именно ширину на половине высоты плотности распределения систем в ан-

самбле по энергии после прохождения определённого количества шагов алгоритма. Наблюдается резкое сужение спектра энергий, который затем асимптотически выходит на конечную ширину.

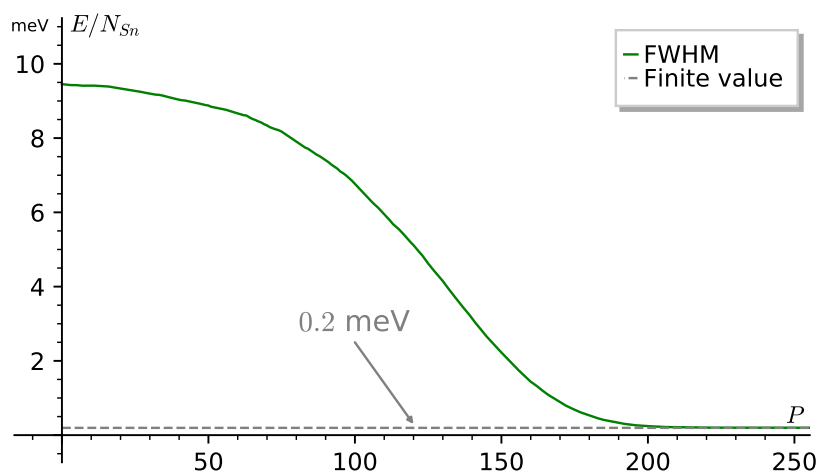


Рисунок 3.3 — Ширина на половине высоты сечения графика 3.2.

Существенное уменьшение разброса означает уничтожение корреляции между случайными начальными условиями и структурой, устанавливающейся в системе после релаксации. Также, помимо существенного уменьшения энергии, наблюдается небольшое уменьшение энтропии, что хорошо согласуется с тем, что система становится более упорядоченной. Это можно продемонстрировать на системе с бóльшей концентрацией примеси (для наглядности). Так, на рисунке 3.4 приводится сравнение начального и конечного состояния в ячейке с 20% примесных атомов олова после выхода системы на плато, которое можно наблюдать на графиках выше. В силу сложного пространственного расположения атомов, чередующихся с пустотами, при сечении кристалла плоскостью, сквозь пустоты для наблюдения будут доступны ближайшие четыре слоя (см. рисунок 1.3), в каждом из которых атомы расположены в углах квадратов, смещённых от слоя к слою на половину их периода (с чередованием направлений смещения). На рисунке приводится именно такая картина: чёрными точками отмечены атомы германия, а серыми — атомы олова, причём яркость точки определяется тем, в каком слое она находится (более глубокие темнее).

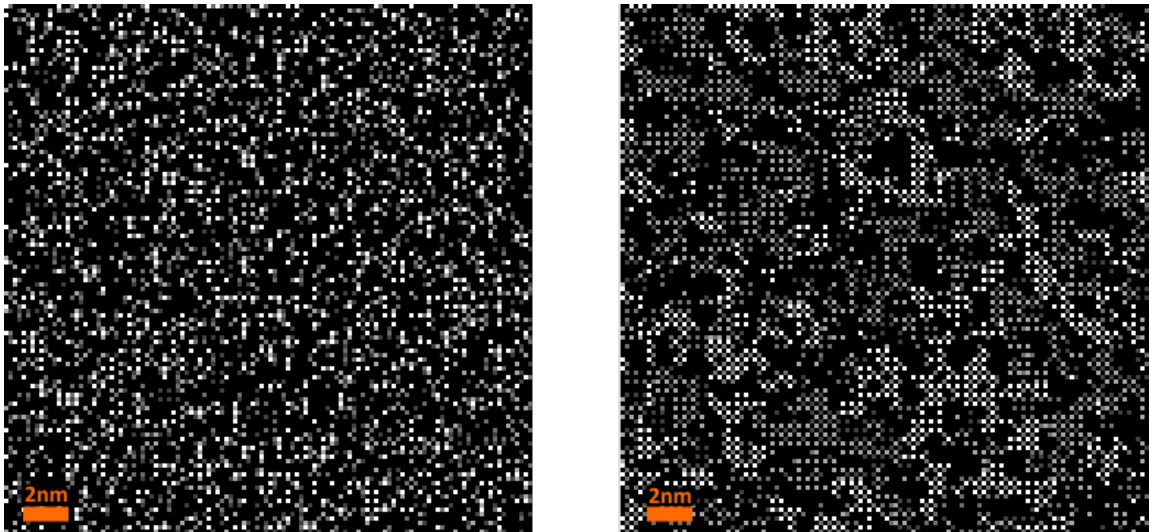


Рисунок 3.4 — Сравнение состояния системы до (слева) и после (справа) релаксации. Размер расчётной ячейки $60 \times 60 \times 20$. В качестве начальных условий использовался белый шум. Уменьшение энтропии — 17%.

Уже на этом этапе хорошо видно, что, как и ожидалось, образующиеся структуры содержат чередующиеся атомы олова и германия. Действительно, соответствующие проверки показывают полное отсутствие пар атомов примеси на ближайших соседях и значительное количество пар на вторых соседях. Наблюдаемая структура цинковой обманки является одной из характерных особенностей структур, возникающих после отжига систем германий–олово [1].

3.4 Проблема температурной зависимости

Хорошо известно, что теория функционала плотности даёт неплохое качественное описание явлений в физике полупроводников. Несмотря на это, существуют определённые проблемы применения ТФП для точных расчётов и оценок величин. В данном случае, полученные значения энергий хоть и подходят для качественного описания поведения исследуемой системы, но совершенно неверно предсказывают температуры, при которых они будут происходить. Исследование причин, по которым теория функционала плотности даёт столь странные значения является довольно интересной задачей, хотя и выходит за рамки данной работы.

Совершенно ясно, что в пределе больших температур никакого упорядо-

чения происходить не может: система будет претерпевать постоянное разупорядочение за счёт тепловых флуктуаций. Это будет характеризоваться высокой средней энергией с широким разбросом. При нулевой температуре, с другой стороны, во время расчёта, система не сможет преодолеть локальные минимумы, а значит, вряд ли достигнет глобального минимума. Тем не менее, где-то между этими предельными случаями, должен существовать минимум, в котором флуктуации будут достаточны для преодоления минимумов, но недостаточны для разрушения упорядоченного состояния. Так, для примера, на рисунке 3.5 приводится поведение системы при высокой температуре $T = 800K$. Можно заметить, что, несмотря на те же значения параметров в разложении энергии в суперпозицию, финальное состояние находится в области положительной энергии, причём сильно флуктуирует вокруг него (наблюдается большой разброс энергий от системы к системе).

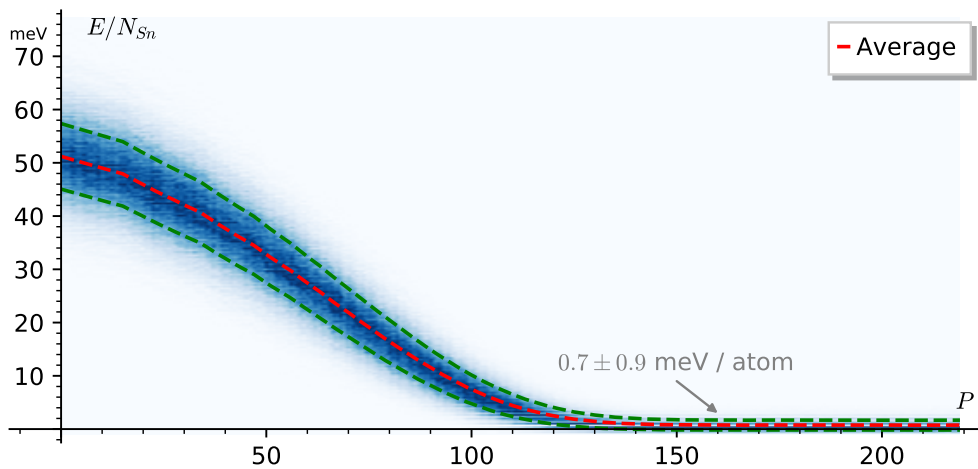


Рисунок 3.5 — Зависимость энергии, приходящейся на один атом примеси, от номера этапа. Переходу от точки наблюдения P к $P + 1$ соответствует $[1.027^P]$ шагов алгоритма Метрополиса. Суммарное количество шагов алгоритма для каждой системы — $\sum_{P=0}^{219} [1.027^P] = 12967$. Ансамбль из 10 тысяч систем по 3456 атомов. Параметр температуры $T = 800K$, число атомов в примеси является случайным и распределено по биномиальному закону с математическим ожиданием в $N_{Sn} = N/10$. Красной линией отмечено среднее значение энергии для всего ансамбля. Две зелёные линии описывают разброс величины энергии.

Чтобы определить зависимость параметров результирующего состоя-

ния от температуры, была проведена серия расчётов ансамблей при различных температурах. Результаты представлены на рисунке 3.6. Как можно видеть, системы ведут себя именно так, как ожидалось, однако, в силу малых значений энергий, минимум находится в окрестности крайне малой температуры $T = 15K$. Тем не менее, поскольку все разности энергий входят в выражения алгоритма Метрополиса с коэффициентом $1/kT$, если удастся вычислить более правдоподобные величины коэффициентов её разложения в суперпозицию, это исправит значение температуры. Поведение системы при сохранении примерного соотношениями между величинами энергий на первых, вторых и третьих соседях не должно качественно меняться, а при точном сохранении $E_{S_n \times S_n}^{(2)}/E_{S_n \times S_n}^{(3)}$ обязано точно повторять уже рассмотренное поведение. Таким образом, одним из возможных решений является масштабирование величин энергий примерно на полтора порядка. Это позволит рассматривать систему в условиях, более приближенных к реальным.

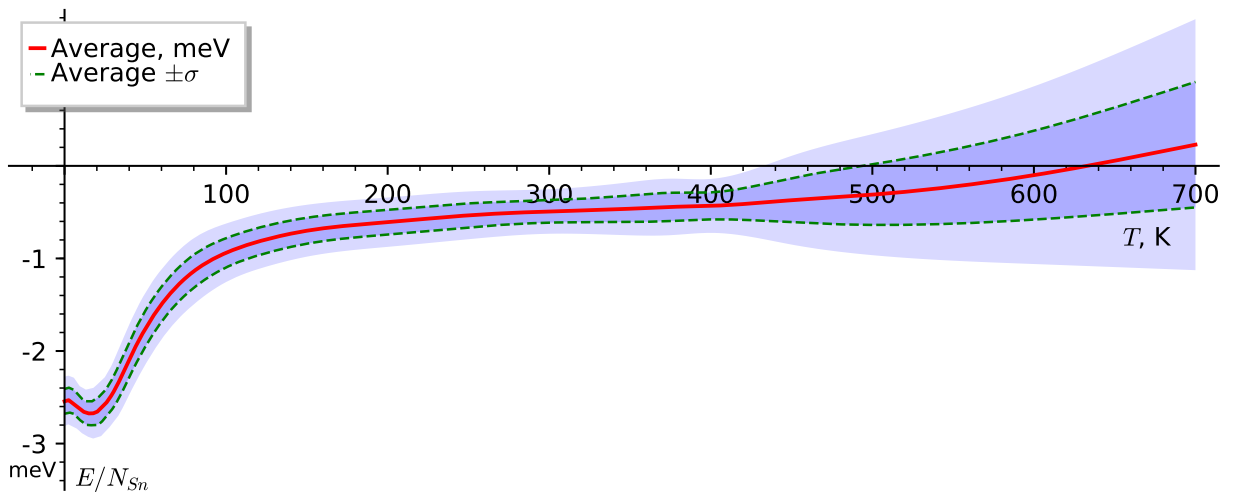


Рисунок 3.6 — Аппроксимация плотности числа систем в ансамбле с заданной энергией при заданной температуре. Каждый ансамбль содержит 1000 систем по 3456 атомов каждая и моделируется вплоть до выхода на конечную энергию. Красной линией отмечена зависимость средней энергии конечного состояния в зависимости от температуры. Зелёные линии проведены на расстоянии одного стандартного отклонения от среднего значения. Голубой фон закрашивает области отклонений энергии в пределах одного и двух стандартных отклонений.

3.5 Поведение при других параметрах

Характерные особенности рассматриваемой системы при использовании величин энергий из первопринципного расчёта приводят к тому, что по мере релаксации, в ячейке очень быстро устанавливается ситуация с полным отсутствием пар атомов примеси на первых соседях, в то время, как за «хвост» распределения отвечает перестройка атомов в структуры, содержащие преимущественно пары атомов олова на вторых соседях, но не на третьих. Соответственно, влияние первой энергии очевидно, поскольку очень велико, в то время как влияние пары значений $E_{Sn \times Sn}^{(2)}$ и $E_{Sn \times Sn}^{(3)}$ на последующую перестройку менее явно. Как упоминалось выше (при расчёте коэффициентов тройного взаимодействия), существует всего четыре типа троек атомов с расположением их в пределах третьих соседей: (1, 1, 2), (1, 2, 3), (2, 2, 2) и (2, 3, 3) — каждое число в скобках означает номер соседей, какими являются друг другу каждая пара атомов из тройки. Исключая из рассмотрения тройки, в которых существует пара атомов на ближайших соседях, остаётся всего два возможных взаимных расположения, которые в силу своей компактности, оказывают влияние на суммарную энергию системы. В таблице 3.5 на примере типичной расчётной ячейки приводятся три случая: распределение атомов до релаксации, в случае, предсказанном из первых принципов, и, в случае противоположенных знаков коэффициентов. Можно заметить довольно необычную особенность, вызванную сложным взаимным расположением атомов в решётке: для реализации системы с элементами цинковой обманки, вообще говоря, не обязательно использовать заданное соотношение между $E_{Sn \times Sn}^{(2)}$ и $E_{Sn \times Sn}^{(3)}$.

	Н.У.	$(E^{(2)}, E^{(3)})$	$(-E^{(2)}, -E^{(3)})$
Ближайших соседей:	50	0	0
Вторых соседей:	200	716	106
Третьих соседей:	192	5	436

Таблица 3.5 — Пример типичного количества пар соседей в системе их 3456 атомов с 10% примеси. В левой колонке приводятся величины для случайного распределения, с центральной — для обычной системы, в правой — для случая коэффициентов, взятых с обратными знаками.

Как видно из приведённой таблицы, даже в случае противоположного выбора знаков для энергий на вторых и третьих соседях, возможно образование систем с чередованием атомов в подрешётках, характерное для цинковой обманки. Поскольку величины этих коэффициентов, полученные из ТФП, всё же достаточно малы (даже по сравнению с энергией ближайших соседей), в дальнейшем стоит пробовать рассматривать и такие наборы параметров, раз они способны дать сходные результаты. Естественно, подобное поведение будет наблюдаться не всегда, поскольку положительный вклад $E^{(2)}$ предрасполагает систему к переорганизации с сохранением только примесей на третьих соседях. Тем не менее, при некоторых концентрациях, это оказывается невозможным в силу особого пространственного расположения атомов.

3.6 Распределение характерных размеров кластеров

Для выяснения, возникает ли в рассматриваемой модели предрасположенность к росту структур некоторых характерных размеров, проводился Фурье-анализ результирующих состояний. Для уменьшения шума Фурье-образа, вычисления проводятся над очень крупными системами. Для начала берётся сечение системы плоскостью, для которого рассчитывается его образ в обратном пространстве. На данном этапе используются неортонормальные координаты. После чего рассчитывается функция радиального

распределения в обратном пространстве, из которой затем вычисляется функция автокорреляции.

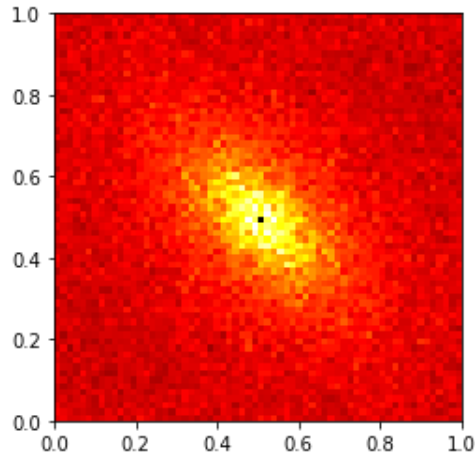


Рисунок 3.7 — Образ сечения системы в обратном пространстве после релаксации.

На примере ансамбля очень крупных систем по 524'288 атома, результаты для которого представлены на рисунке 3.8, можно наблюдать результаты самоорганизации в обратном пространстве. На графиках приводятся соответствующие функции для начального и конечного состояния.

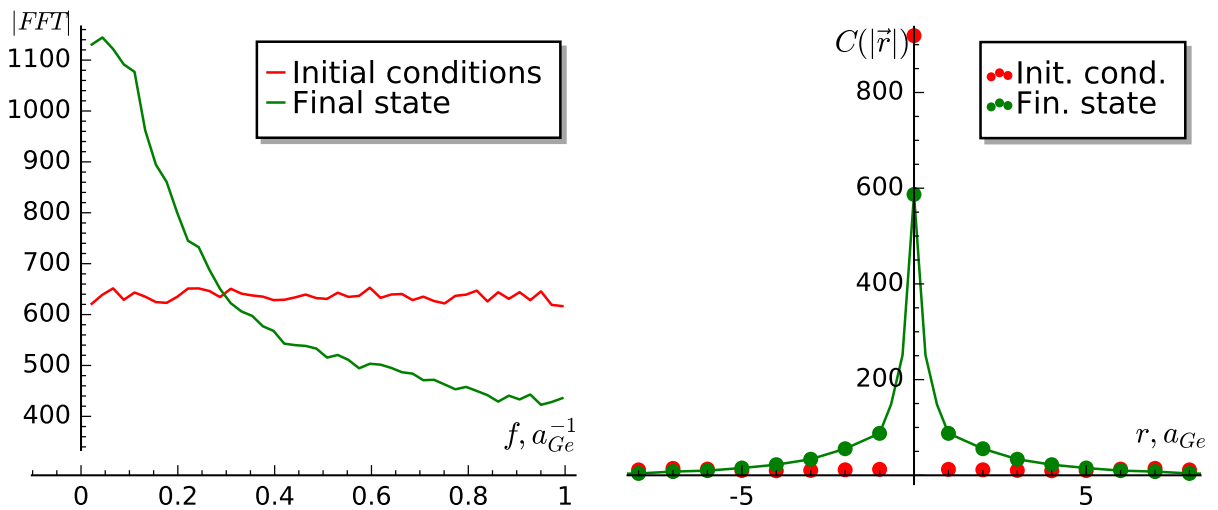


Рисунок 3.8 — Радиальное распределение атомов примеси в обратном пространстве (слева) и автокорреляция в прямом пространстве (справа). Ансамбль из 28 систем с $N = 524288$ до и после 15 миллионов шагов. $T = 15K$.

Для начального условия, которое является белым (или δ -коррелированным) шумом, спектр постоянен. Для конечного условия заметна бóльшая груп-

пировка интенсивности вблизи низких частот. На рисунке 3.8 справа приводится график автокорреляции уже в прямом пространстве. Он напоминает сумму δ -функции и гауссианы с шириной на половина высоты $\text{FWHM} = 2.8a_{Ge}$.

Подобное поведение оказалось характерным и для двух видов начальных условий. Так, в случае, когда начальное распределение атомов представляло собой чередующиеся слои чистого германия и сплава германия с оловом, наблюдалось размытие автокорреляционной функции: параллельно происходила кластеризация (появление корреляции на малых расстояниях) и диффузия (размытие корреляции вокруг характерного расстояния между слоями). Отсутствие максимума на ненулевой частоте говорит о том, что несмотря на образование структур с меньшей энтропией, характерные масштабы нанокластеров не имеют пиков и распределены в окрестности низких частот.

ВЫВОДЫ

Изучение взаимодействия атомов олова в матрице германия в рамках ТФП позволяет выяснить характерные особенности образующихся в результате самоорганизации систем. Оно показывает сильное отталкивание на первых соседях в сочетании с незначительным притяжением и отталкиванием, соответственно, на вторых и третьих соседях. Это позволяет применять методы сферического ограничения и суперпозиции и моделировать более масштабные системы. Основной проблемой получаемых результатов являются слишком низкие значения энергий.

Моделирование подтверждает, что формирующиеся структуры содержат чередующиеся атомы олова и германия в различных подрешётках, хотя распределение характерных размеров этих образований и не содержит ярко выраженных максимумов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной работы были поставлены задачи по исследованию формирования нанокластеров олова в матрице германия. Для проведения квантовомеханических расчётов была применена теория функционала плотности, реализованная в программном пакете Vienna Ab-initio Simulation Package. Для исследования систем с бóльшим числом атомов на основе метода Монте-Карло (в форме алгоритма Метрополиса) была разработана и применена программа численного моделирования эволюции атомарных систем при различных внешних условиях. Это позволило производить вероятностные расчёты для крупных ансамблей из систем, содержащих десятки тысяч атомов.

В рамках работы были решены следующие задачи:

- Определены основные характеристики германия и систем германий–олово для различных приближений ТФП;
- Рассчитаны энергии взаимодействия атомов олова в матрице германия в различных геометрических конфигурациях;
- Написана, протестирована и применена программа, реализующая алгоритм Метрополиса;
- Исследованы основные закономерности формирования нанокластеров олова в матрице германия при различных значениях параметров модели;
- Определены характерные особенности формирующихся систем и их зависимость от параметров модели;
- Изучены параметры самоорганизующихся структур с использованием преобразования Фурье.

Исследование свойств и процессов формирования подобных систем имеет особое значение в силу возможности применения этих знаний при изготовлении новейших оптоэлектронных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A.A. Tonkikh N.D. Zakharov A.A. Suvorova C. Eisenschmidt J. Schilling P. Werner. Cubic Phase Sn-Rich GeSn Nanocrystals in a Ge Matrix // *Crystal Growth & Design*. 2014.
2. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev.* 1964. Т. 136, № B864.
3. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev.* 1965. Т. 140, № A1133.
4. The VASP website. 2016. <http://www.vasp.at/>.
5. Бушуев Ю. Г. Структурные свойства жидкостей с различными типами межмолекулярных взаимодействий по данным компьютерного моделирования. 2001.
6. Levy M. Universal variation function of electron densities, first order density materials, and natural spin-orbital and solution of the v-representability problem // *Proc. Acad. Sci. USA*. 1979. Т. 76, № 6062.
7. J. Shen R. Skomski M. Klaua H. Jenniches S.S. Manoharan J. Kirshner. Magnetism in One Direction: Fe on Cu(111) // *Phys. Rev. B*. 1997. Т. 56, № 2340.
8. Hedin L., B.I.Lundqvist. Explicit local-exchange correlation potentials // *J. Phys.* 1971. Т. C4, № 2064.
9. von Barth U., Hedin L. A local exchange-correlation potential for the spin-polarized case // *J. Phys.* 1972. Т. C5, № 1629.
10. Vosko S. H., Wilk L., Nussair N. Accurate spin dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis // *Can. J. Phys.* 1980. Т. 58, № 1200.
11. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // *Phys. Rev. A*. 1965. Т. 140. С. 1133–1138.
12. Fuchs M., M.Scheffler. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory // *Comp. Phys. Commun.* 1999. Т. 119. С. 67–98.

13. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. 1996. Т. 77, № 3865. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
14. Grosberg A. Yu., Khokhlov A. R. Statical physics of macromolecules // AIP Press. New York, 1994.
15. Vanderbilt D., King-Smith R. D. Electronic polarization in the ultrasoft pseudopotential formalism. Unpublished report (1998).
16. J. Hafner G. Kresse A. Eichler R. Lorentz R. Hirschl M. Marsman. VASP workshop. <https://cms.mpi.univie.ac.at/vasp-workshop/slides/documentation.htm>.
17. Симкин Б.Я., Шейхет И.И. Квантово-химическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение. М.: Химия, 1989. с. 256.
18. R.F.C. Farrow D.S. Robertson G.M. Williams A.G. Cullis G.R. Jones LM. Young P.N.J. Dennis. J. // Cryst. Growth. 1981. Т. 54. с. 507.
19. Denton A.R., Ashcroft N.W. Vegard's law // Phys. Rev. A. 1991. Т. 43 (6). С. 3161–3164.

Оформление текста и графиков:

[SageMath] William A. Stein et al., Sage Mathematics Software. The Sage Development Team, 2019, <https://www.sagemath.com>.