

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

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

«Исследование свойств нанокластеров олова  
в матрице германия»

Выполнил студент  
405 группы  
Нагаюк Денис Александрович

---

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

---

Допущена к защите: \_\_\_\_\_

Зав. кафедрой \_\_\_\_\_

Москва

2017

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ .....	3
ГЛАВА 1 Квантовомеханический метод исследования свойств атом- ных структур	5
1.1 Теория функционала плотности .....	5
1.2 Приближение локальной плотности .....	8
1.3 Обобщенно-градиентное приближение .....	8
1.4 Другие приближения .....	9
1.5 Алгоритм нахождения равновесной структуры .....	9
1.6 Расчётная ячейка для квантовомеханических расчётов ..	11
ГЛАВА 2 Методика компьютерного моделирования эволюции си- стемы SnGe	14
2.1 Алгоритм Метрополиса.....	14
2.2 Энергия системы атомов .....	15
2.3 Топология кристаллической решётки .....	16
2.4 Реализация алгоритма.....	17
2.5 Представление решётки в памяти .....	19
ГЛАВА 3 Результаты моделирования	20
3.1 Определение энергии взаимодействия атомов Sn в мат- рице Ge.....	20
3.2 Система с примесями .....	22
3.3 Электронные свойства системы SnGe.....	24
3.4 Эволюция системы .....	27
3.5 Определение характерных размеров кластеров.....	30
ВЫВОДЫ .....	32
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	33
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	34

## ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальному подходу исследования часто сопутствуют трудности, связанные с необходимостью использования достаточно сложного оборудования, техническими возможностями, во многом обусловленными недостижимостью идеальных условий, а также высокой стоимостью проведения самих экспериментов. Компьютерное моделирование как метод практически не подвержен влиянию многих из этих проблем. В связи с этим, целесообразным является использование численных методов, которые во многом способны помочь в проведении исследований. Особенно это применимо к разделам физики и химии, занимающимся исследованием строения вещества на атомном уровне.

Исследование основных закономерностей эволюции системы при наличии примеси, позволяет лучше изучить процессы роста наноструктур в полупроводниках. Результаты исследований подобного рода могут быть эффективно использованы, например, для синтеза новейших оптоэлектронных материалов. Отдельно стоит отметить важность исследования квантовых точек — небольших областей полупроводников, ограничивающих движение электронов и дырок во всех направлениях. Свойства этих объектов весьма интересны и представляют собой нечто среднее между свойствами объёма полупроводника и молекул сопоставимого размера. Так, ширина запрещённой зоны и другие оптоэлектронные свойства квантовых точек могут быть подобраны в соответствии с конкретной задачей, за счёт зависимости от их размера и формы.

Идея моделирования мотивирована экспериментальной работой [1], в которой под действием отжига наблюдалась самоорганизация и образование наноструктур в системе из германия и олова. Весьма характерной особенностью получающихся кластеров стала структура расположения атомов в виде так называемой цинковой обманки, где атомы различных типов чередуются между собой.

Целью данной работы является исследование основных закономерностей эволюции системы, состоящей из кристаллической решётки германия с небольшими концентрациями примесных атомов олова. Для этого, на первом этапе работы в рамках функционала плотности [2, 3] рассчитывается

энергия взаимодействия атомов олова в германии при помощи программного пакета Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [4]. Второй этап работы заключается в моделировании методом Монте-Карло (алгоритмом Метрополиса [5]) процессов самоорганизации наноструктур и исследования свойств объектов, сформировавшихся вследствие самоорганизации.

В частности, были поставлены следующие задачи:

- Определить энергию взаимодействия атомов олова в матрице германия с использованием различных приближений теории функционала плотности;
- Исследовать основные закономерности, ответственные за формирования кластеров олова в матрице германия путем моделирования эволюции системы;
- Определить характерные размеры образующихся структур при помощи преобразования Фурье;
- Определить электронные свойства формирующихся наноструктур.

# ГЛАВА 1

## Квантовомеханический метод исследования свойств атомных структур

Программный пакет VASP [4] представляет собой вычислительный комплекс для проведения компьютерного моделирования многоэлектронных систем атомарных масштабов, применяемый для численного решения задач квантовомеханической молекулярной динамики и расчётов, связанных с электронной структурой. В этом программном пакете применяется теория функционала плотности, которая является одним из самых эффективных и точных методов исследования наноструктур.

### 1.1 Теория функционала плотности

Сложность исследования многоэлектронных систем можно понять из вида их гамильтониана <sup>1</sup>:

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

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

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

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

Данные формулы определяют операторы:  $\hat{T}$  — кинетическая энергия,  $\hat{V}$  — энергия взаимодействия с потенциалом  $\nu(\mathbf{r})$ ,  $\hat{U}$  — энергия электрон-электронного взаимодействия. В основе ТФП лежит утверждение, что все свойства многоэлектронной системы в невырожденном состоянии определяются функционалом, зависящим от распределения электронной плотности вокруг атомов. Это является следствием теорем Хоэнберга–Кона

---

<sup>1</sup>Все 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  $Ry = 13.6 \text{ eV}$ .

(Hohenberg – Kohn) [2, 3], показывающих наличие взаимно-однозначного соответствия между электронной плотностью и волновой функцией основного состояния. В результате задача описания многоэлектронной системы сводится к одночастичной 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  $\rho(\mathbf{r})$ .

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

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

где  $N$  — число частиц в системе.

Значит, обозначив за  $E_0$  энергию, всегда верно [6], что:

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

причём равенство достигается при некоторой электронной плотности  $\rho_0(\mathbf{r})$ , описывающей основное состояние, которую можно найти минимизацией функционала полной энергии системы  $E[\rho]$ .

Беря за  $\mu$  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:

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

Эта 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  $\Psi_i$  называются спин-орбиталями Кона–Шэма. Таким образом была получена система самосогласованных уравнений Кона–Шэма [7]. 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).

## 1.2 Приближение локальной плотности

Идея приближения заключается в возможности рассматривать неоднородную систему как совокупности малых объёмов однородного взаимодействующего электронного газа. Разобьём полную электронную плотность на 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 неоднородной системе сводится к задаче о расчёте плотности обменно – корреляционной энергии однородного электронного газа. Для практического применения можно использовать различные параметризации для нахождения 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

Приближение LDA является точным только в пределе медленно меняющихся спиновых плотностей, и иногда даёт неточный результат. Существенное отклонение появляется при определении энергии возбуждённых

состояний, 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

При расчётах также были использованы ещё три типа потенциалов: Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [13, 14], а также два улучшения к уже имеющимся, а именно два, так называемых, ультрамягких псевдопотенциала Ultrasoft Pseudopotential [15] — USPP LDA и USPP GGA.

#### 1.5 Алгоритм нахождения равновесной структуры

Расчётная ячейка представляет собой область с граничными периодическими условиями (условия Борна–Кармана), внутри которой расположено определённое количество атомов. В соответствии с адиабатическим приближением Борна–Оппенгеймера, ввиду сильного различия между массами ионов и электронов, можно рассматривать движение электронов в потенциале неподвижных ионов, в то время, как при исследовании движения ионов, считать, что электронные оболочки успевают подстроиться под это

движение.

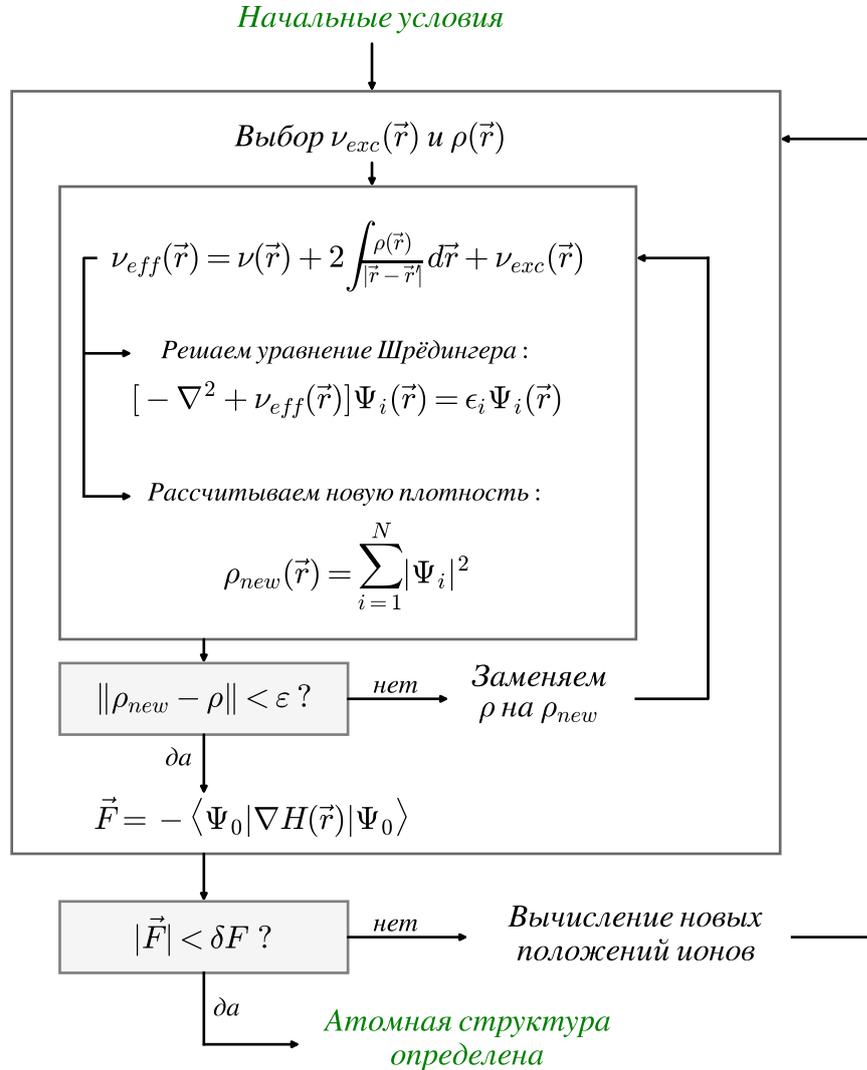


Рисунок 1.1 — Принцип работы молекулярной динамики в программе VASP.

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 разложения 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  $\Psi_0$  - волновая функция основного состояния.

Если силы меньше некоторых пороговых, вычисления считаются законченными, если же они велики, ионы смещаются под действием сил, алгоритм попадает в 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 решётку алмазного типа, в качестве базиса можно выбрать минимум два атома (параметр решётки в данном случае определяет лишь масштаб и принят за единицу).

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 расчётную ячейку в  $8 = 2^3$ ,  $27 = 3^3$ ,  $64 = 4^3$  и т.д. раз, получая ячейку, состоящую из 16, 54, 128 и т.д. атомов соответственно. Системы, 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.

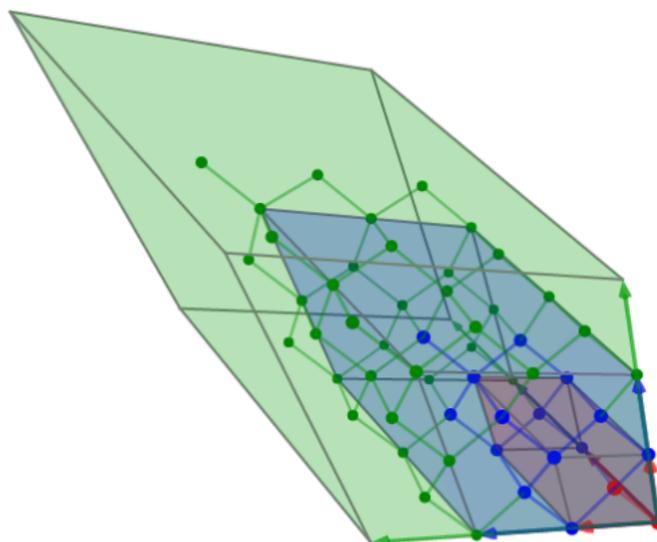


Рисунок 1.2 — Пример расчётных ячеек с 2 (красными), 16 (синими и красными) и 54 (зелёными, синими и красными) атомами.

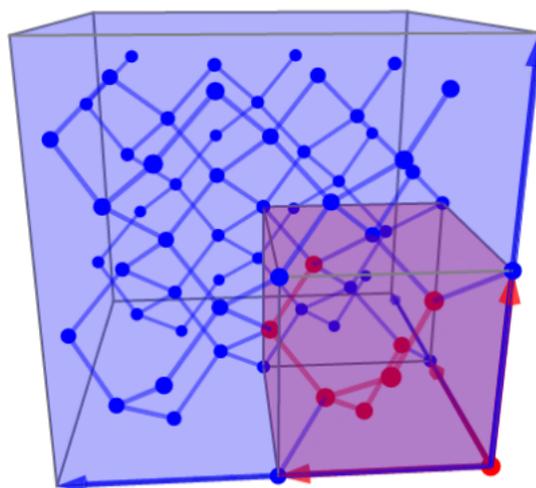


Рисунок 1.3 — Пример расчётных ячеек с 8 (красными) и 64 (синими и красными) атомами.

В данной работе были использованы расчётные ячейки, содержащие различное количество атомов, принадлежащие обоим классам.

## ГЛАВА 2

### Методика компьютерного моделирования эволюции системы SnGe

Теория функционала плотности позволяет проводить вычисления для ячеек, содержащих порядка сотни атомов, однако для исследования процессов самоорганизации бóльшего числа атомов необходимы другие методы. 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. Если же переход не является таковым — он по прежнему может произойти за счёт наличия у системы температуры. Вероятность этого 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,  $\xi$  — 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, система стремится к состоянию с наименьшей энергией, которое и должно реализовываться в реальном эксперименте.

## 2.2 Энергия системы атомов

Энергия системы атомов, в общем случае, зависит от количества атомов, количества пар атомов, троек и так далее:

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

Наибольший вклад дают одинарные и двойные суммы, так, что остальными можно пренебречь. Также, в случае однородного изотропного пространства, парные взаимодействия будут зависеть только от расстояния между атомами в паре. Помимо этого, поскольку известно, что энергия парного взаимодействия быстро убывает с расстоянием разумно разбить  $E_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = E_2(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$  на набор энергий  $E_{\Delta r_{ij}}$  для разных значений аргумента. В итоге:

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

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

Обобщим эту модель на систему из двух типов атомов (германия и олова). Поскольку  $N = N_{Ge} + N_{Sn}$  а энергия единичного атома зависит только от его типа, то  $N \cdot E_1 \rightarrow N_{Ge} E_{Ge} + N_{Sn} E_{Sn}$ . А парные 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 количества пар атомов каждого типа ( $E_{\Delta r_i}^{Ge \times Ge}$ ,  $E_{\Delta r_i}^{Ge \times Sn}$  и  $E_{\Delta r_1}^{Ge \times Sn}$  из формул (2.4)–(2.6) оказываются связанными между собой и с суммарным числом атомов соответствующих типов. Это позволяет для задания энергии системы использовать меньшее число параметров, ограничиваясь  $E_{Ge}$ ,  $E_{Sn}$  и  $E_{Ge \times Sn}$ .

### 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 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 гранецентрированной решётке алмазного типа он обладает четырьмя ближайшими (или первыми) соседями по валентной связи, двенадцатью вторыми 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 гранецентрированной решётке 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. Стрелками показаны возможные пути перехода некоторого атома за несколько шагов.

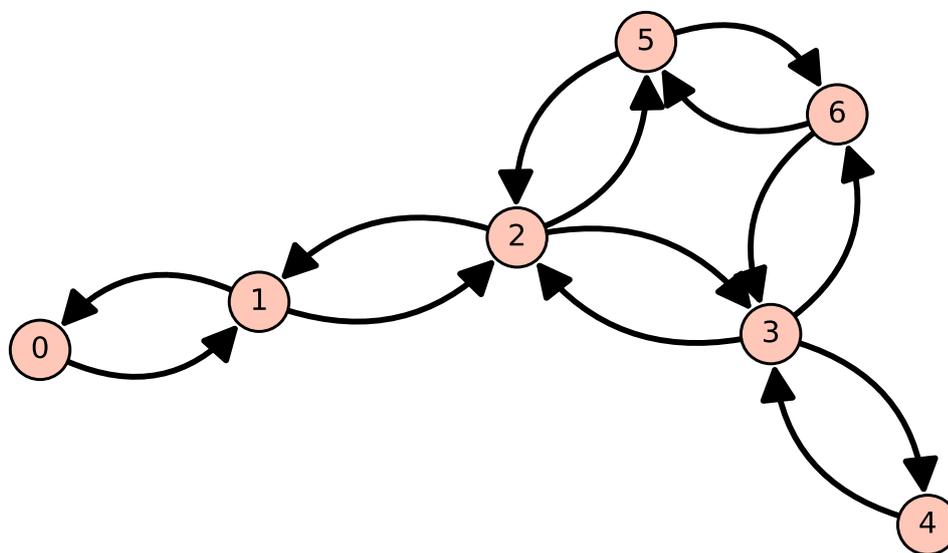


Рисунок 2.1 — Граф отношений между атомами вплоть до шестых соседей. Элементом «0» обозначен атом, к которому привязана система отсчёта. Стрелка соответствует возможности перехода за один шаг алгоритма.

#### 2.4 Реализация алгоритма

Программа, реализующая алгоритм была написана на языке Delphi с использованием объектно-ориентированного подхода. Моделируемая система представляется как объект, хранящий соответствующий элемент объёма кристаллической решётки и набор параметров, необходимых для проведения расчётов:

- Размер области в виде трёх чисел;

- Доля атомов примеси в системе;
- Массив с координатами атомов примеси (для ускорения их поиска);
- Энергии пар атомов для различных расстояний;
- Суммарная энергия системы.

Объект имеет набор методов (функций, оперирующих над его данными), позволяющих управлять его состоянием и проводить моделирование.

К ним относятся:

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

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

- Случайное заполнение всего объёма атомами в окрестности заданной концентрации;
- Случайное заполнение всего объёма фиксированным количеством атомов;
- Случайное заполнение некоторого слоя из всего объёма заданным числом атомов;
- Копирование данных о типе атомов из специального файла.

На основе этого базового объекта, реализующего основную логику программы над единичной системой были написаны дополнительные объекты, предоставляющие возможность работать с ансамблями таких систем. На вход принимаются те же параметры, к которым добавляется размер ансамбля. Вычисления над ансамблями могут происходить значительно быстрее за счёт того, что на этом уровне было реализовано распараллеливание расчётов для многопроцессорных систем.

На выходе получается набор энергий для каждой из систем по результатам окончания релаксации, который можно сохранить для дальнейшей обработки. Эти данные в дальнейшем кластеризуются для отображения на гистограмме или в виде плотности распределения.

## 2.5 Представление решётки в памяти

Поскольку германий имеет достаточно сложную структуру (при выборе трёх ортогональных векторов трансляции атомы, находясь на целочисленных координатах, будут чередоваться с пустотами) для экономичного использования памяти и упрощения алгоритма выбора соседей атома можно использовать неортогональные вектора трансляции. 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. Тогда преобразование в ортогональные координаты осуществляется умножением на матрицу:

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

## ГЛАВА 3

### Результаты моделирования

#### 3.1 Определение энергии взаимодействия атомов Sn в матрице Ge

Для того, чтобы иметь возможность рассчитывать энергию примесных атомов в германии, необходимо для начала определить равновесное состояние. Для этого атомы германия располагались вблизи положений, соответствующих решётке алмазного типа, после чего проводилась релаксация системы. В результате наблюдалось смещение атомов к ожидаемому положению равновесия, что подтверждало устойчивость заданной конфигурации в рамках выбранной модели. Релаксация системы была проведена для всех пяти видов потенциалов, в результате чего было обнаружено, что несмотря на совпадение результирующей решётки по виду для различных потенциалов, наблюдалось различие масштабов решёток. Таким образом следующей задачей стало определение параметра равновесной решётки для каждого из выбранных приближений.

Если «закрепить» атомы в узлах решётки алмазного типа, то в качестве степени свободы останется пространственный масштаб такой системы. Построив зависимость энергии системы от этой величины и найдя её минимум, можно определить параметр решётки для основного состояния.

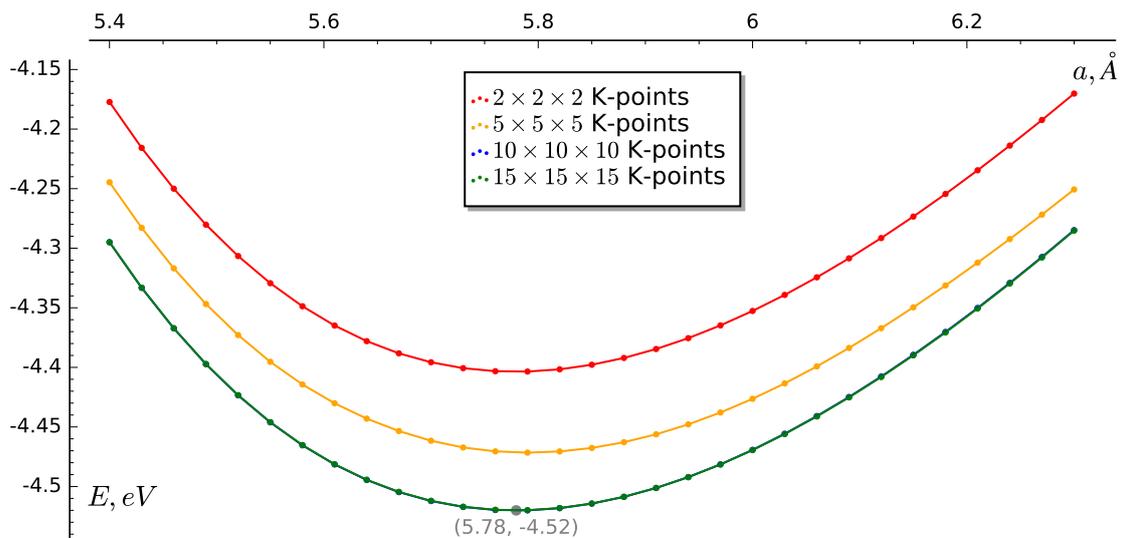
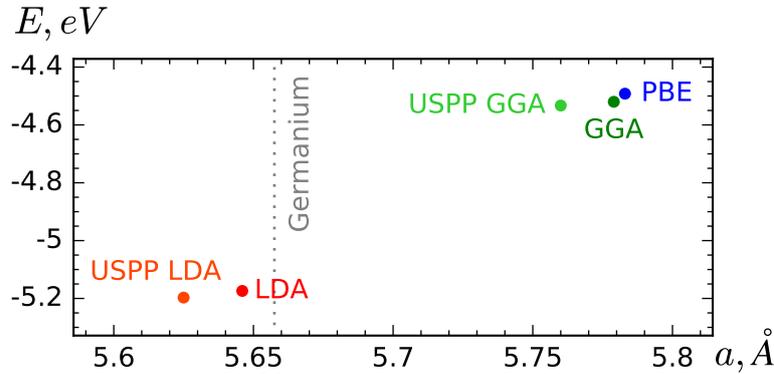


Рисунок 3.1 — Графики зависимости энергии, приходящейся на один атом от параметра решётки для различной детализации сетки в обратном пространстве. Расчётная ячейка из 2 атомов, потенциал GGA.

На рисунке 3.1 представлена зависимость энергии (в пересчёте на один атом) от параметра решётки для системы с базисом в 2 атома, напоминающие по виду параболы. Разными цветом показаны зависимости для различной детализации сетки в обратном пространстве. В следствие того, что уменьшение шага (и соответственно увеличение числа узлов расчетной сетки в обратном пространстве, называемое числом К-точек) приводит к увеличению точности расчетов, а также тому, что зависимости фактически совпали для  $10 \times 10 \times 10$  и  $15 \times 15 \times 15$  К-точек, можно утверждать, что минимум этих кривых и соответствует энергии и постоянной решётки для основного состояния системы.

Подобные расчёты были проведены для всех пяти видов потенциалов. В таблице 3.1 представлены характеристики основного состояния системы атомов германия, рассчитанные для различных потенциалов. 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.



	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.

## 3.2 Система с примесями

Атомы германия  $Ge$  являются четырехвалентными, и образуют кристаллическую решётку алмазного типа с параметром решётки  $a_{Ge} = 5.660 \text{ \AA}$ . Олово также является четырёхвалентным и, в аллотропной модификации  $\alpha\text{-Sn}$ , 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  $\beta\text{-Sn}$ , возможно выращивание кубической фазы и при температурах, превышающих критическую  $T_{crit} = 13^\circ\text{C}$  [18].

В данной работе концентрации примесей предполагаются небольшими, а значит параметр решётки для фракций  $Ge_{1-x}Sn_x$  в данном случае меняется незначительно. Так, согласно эмпирическому закону Vegarda [19], параметр решётки исследуемой системы должен меняться линейно в зависимости от концентрации олова.

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

где  $x$  — доля атомов олова.

Таким образом, одним из модельных приближений этой работы является независимость параметра решётки составной системы от концентрации олова, который принимается за  $a_{Ge}$ , и в расчётах берётся из предыдущего раздела.

Поскольку для расчётов представляет интерес именно величина энергии парного взаимодействия атомов олова в матрице германия — необходимо провести расчёт для пар атомов олова, находящихся на различном расстоянии друг от друга. В силу ограниченности размеров расчётной ячейки и использования граничных периодических условий, даже единственный атом олова в ячейке будет взаимодействовать со своими изображениями. Величина этого взаимодействия тем меньше, чем больше размеры суперячейки. Для пары примесных атомов в ячейке ситуация усложняется тем, что помимо взаимодействия с парным атомом примеси и со своим изображением, атом может взаимодействовать ещё и с изображением другого атома. В итоге, размер ячейки оказывает ещё большее влияние на значе-

ние энергии. В таблице 3.2 приведены соответствующие минимальные расстояния между атомом и всеми возможными изображениями примесных атомов. Стоит заметить, что использование суперячейки из 64 атомов оказывается даже менее эффективным, чем использование суперячейки из 54 атомов, поскольку для расчётов требуются меньше вычислительных ресурсов. Красным выделены самые плохие случаи, когда расстояние до изображения оказывается меньшим или равным расстоянию до парного атома из основной ячейки.

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.

Были проведены расчёты с использованием ячеек 6 видов и всех типов потенциалов — чистый германий, германий с одним атомом олова на ячейку, и четыре системы с парой атомов олов на первых, вторых, третьих и четвёртых соседях. В таблице 3.3 представлены энергии атомов и их парных взаимодействий, полученные с помощью линейных комбинаций из энергий расчётных ячеек из 54 атомов. Поскольку в реализации алгоритма Метрополиса участвуют только разности энергий, а число атомов каждого типа сохраняется, величины  $E_{Ge}$  и  $E_{Sn}$  не играют особой роли в данной работе.

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	-4.51	-3.29	257.6	-1.8	1.5	0.8	0
USPP GGA	-4.51	-3.28	246.3	-1.7	1.5	0.8	0
LDA	-5.17	-3.83	274.1	-0.4	1.3	0.5	0
USPP LDA	-5.17	-3.84	259.5	-0.3	1.3	0.4	0
PBE	-4.49	-3.26	256.1	-2.0	1.5	0.8	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  $4 \times 4 \times 4$ .

Исходя из представленных значений, а также топологического устройства кристаллической решётки алмазного типа было принято решение ограничиться рассмотрением трёх соседей для упрощения реализации алгоритма расчёта энергии и ускорения проведения дальнейших расчётов.

### 3.3 Электронные свойства системы SnGe

Как уже упоминалось выше, в экспериментальной работе [1] было показано, что характерное расположение атомов в нанокластерах представляет собой цинковую обманку. Это утверждение достаточно хорошо согласуется с энергиями взаимодействия атомов германий–олово, представленными в таблице 3.3, хотя и подлежит дальнейшему подтверждению посредством моделирования процессов самоорганизации. Таким образом, для исследования свойств нанокластеров необходимо изучить электронные свойства атомов в структуре цинковых обманок.

Плотность состояний (англ. Density Of States, DOS) является важной характеристикой полупроводника в зонной теории, и представляет собой зависимость числа состояний, приходящихся на интервал энергий в едини-

це объёма, от уровня энергии. В отличие от изолированных атомов, спектры которых дискретны, молекул, электронные орбитали которых расщепляются, образуя так называемые молекулярные орбитали, и имеющих по-прежнему дискретный спектр, в конденсированной фазе — макроскопическом кристалле, спектр энергии электронов можно считать непрерывным в силу наличия огромного числа орбиталей с очень маленькой разницей энергий, которые, в свою очередь, могут образовывать дискретный набор разрешённых и запрещённых энергетических зон.

Суммарную плотность состояний обычно разбивают на плотности состояний электронов с разными орбитальными квантовыми числами ( $s$ ,  $p$ ,  $d$ , ...), а также, в случае спин-поляризованных вычислений, на плотности электронов с разными спиновыми квантовыми числами ( $\uparrow\downarrow$ ).

На рисунке 3.2 представлены плотности состояний для различных электронов цинковой обманки из германия и олова с расчётной ячейкой из двух атомов, потенциала GGA и сетки  $25 \times 25 \times 25$  в обратном пространстве. Соответствующая этой системе суммарная плотность состояний также представлена этом на рисунке. Ось энергий сдвинута на энергию Ферми, которая также была рассчитана в ходе определение плотности состояний и составила  $E_F = 3.085 \text{ eV}$ .

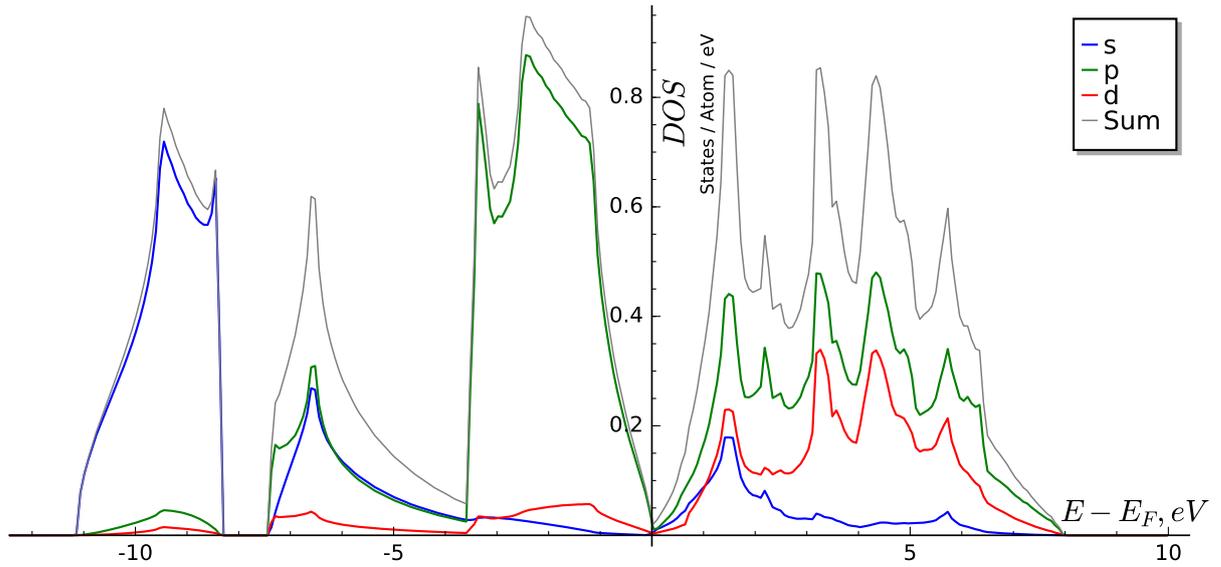


Рисунок 3.2 — Плотность состояний цинковой обманки из германия и олова. Потенциал GGA, число К-точек:  $25 \times 25 \times 25$ . Разными цветами отмечены плотности состояний для электронов с различными орбитальными числами.

Поскольку плотность состояний на уровне Ферми оказывается нулевой, можно говорить о том, что структура цинковой обманки в данном случае также обладает полупроводниковыми свойствами.

Ещё одной важной характеристикой является так называемая зонная структура, описывающая распределение энергии в обратном пространстве. График зонной структуры представляет собой зависимость энергии от волнового числа, на котором строится распределение сразу по двум направлениям. Начало координат (точка  $\Gamma$ ) соответствует началу координат обратного пространства, которое обычно привязывают к атому. Точка  $X$  соответствует координатам ближайшего соседнего атома в обратном пространстве, а точка  $L$  — второму по дальности атому. Таким образом - направления  $\Gamma X$  и  $\Gamma L$  соответствуют направлениям на первых и вторых соседей в обратном пространстве.

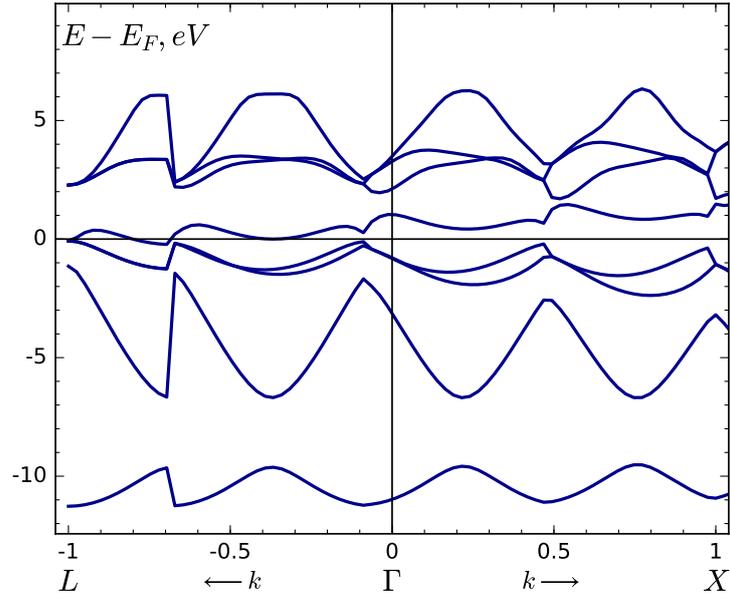


Рисунок 3.3 — Зонная структура цинковой обманки. Потенциал GGA, число К-точек:  $25 \times 25 \times 25$ .

### 3.4 Эволюция системы

Следующим этапом после написания программы и тестов для неё стало изучение процесса релаксации ансамбля систем одинаковыми параметрами для определения характерного числа шагов алгоритма, необходимых для достижения минимума энергии. Несмотря на то, что по факту в алгоритме вычисляется именно энергия всей системы (а точнее только основной ячейки, без учёта её изображений), бóльший физический смысл будет нести именно энергия, приходящаяся на один атом примеси. В связи с этим возникает некоторый интересный эффект. Как уже было упомянуто выше, программа позволяет использовать несколько видов начальных условий: распределение со строго фиксированным числом примесных атомов, случайно «разбросанных» по системе, и распределение со случайным числом примесных атомов, примерно соответствующих заданной концентрации. С точки зрения реализации последний вариант оказывается проще, поскольку позволяет для каждого атома системы выбирать, является ли он германием или оловом на основе генератора случайных чисел независимо от других. В результате математическое ожидание числа атомов примеси в системе оказывается равным  $N_{Sn} = Np$ , где  $N$  — размер ячейки в атомах,

а  $p$  — концентрация в процентах. Само распределение для  $N_{Sn}$  имеет в этом случае вид биномиального распределения:  $P(N_{Sn} = k) = C_N^k \cdot p^k (1 - p)^{N-k}$ , где  $C_N^k$  — биномиальные коэффициенты.

В случае, когда исследуемым параметром оказывается энергия на атом олова — различие второго и третьего подхода оказывается заметным. На рисунке 3.4 приводятся графики зависимости этой энергии от некоторого номера  $P$ , которых характеризует серию шагов алгоритма. В данном случае переходу от  $P \rightarrow P + 1$  соответствует  $[1.006^P]$  шагов алгоритма, т. е. ось абсцисс имеет логарифмический масштаб в терминах совершённых шагов алгоритма. На этом примере хорошо видно, что в силу небольшого размера расчётной ячейки (1024 атома) и значительного различия между энергией пары атомов олова на ближайших и последующих соседях, может наблюдаться значительно дискретный спектр энергии для фиксированного числа атомов примеси (слева), и более размытый спектр для непостоянного (справа). Если бы строился график полной энергии ячейки, то в обоих случаях он состоял бы из набора немного уширённых уровней (за счёт вторых и третьих соседей), переходу между которым соответствует добавление одной пары первых соседей олова. В случае, когда  $N_{Ge}$  является случайной величиной — деление на неё и приводит к размытию спектра, притом тем большему, чем дальше он находится от нуля.

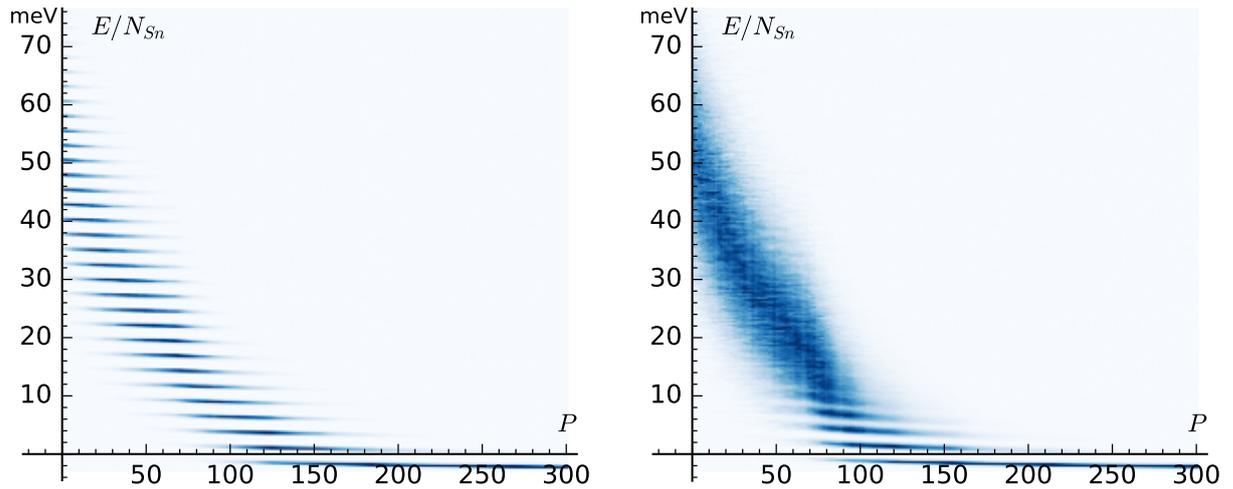


Рисунок 3.4 — Зависимость энергии, приходящейся на один атом примеси, от номера этапа для ансамбля из 2000 систем по 1024 атома при параметре температуры  $T = 5K$ . Переходу от этапа  $P$  к  $P + 1$  соответствует  $[1.006^P]$  шагов алгоритма Метрополиса. Слева представлен график для ансамбля систем с одинаковым числом атомов  $N_{S_n} = N/10$ , справа — для ансамбля из систем со случайным числом атомов в окрестности заданного.

На примере больших ансамблей, состоящих из систем больших размеров было показано, что алгоритм работает ожидаемым образом и энергия асимптотически стремится к минимуму. Так, на рисунке 3.5 приводится график, аналогичный рисунку 3.4 для ансамбля из 10 тысяч систем по 8192 атома. Можно заметить, что спектр энергии значительно сужается с пройденными шагами алгоритма, что свидетельствует об отсутствии корреляции между случайными начальными условиями и финальным состоянием системы.

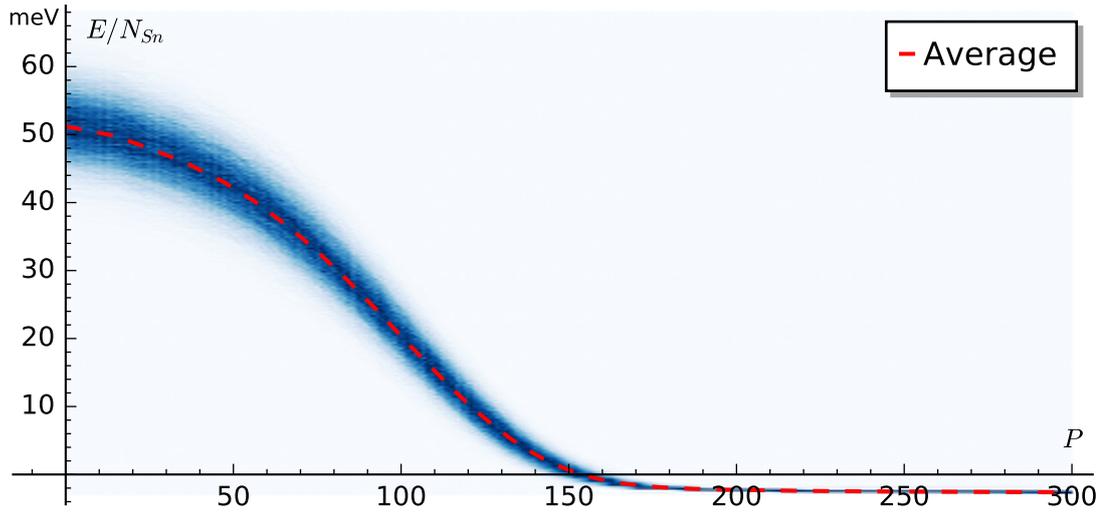


Рисунок 3.5 — Зависимость энергии, приходящейся на один атом примеси, от номера этапа. Переходу от точки наблюдения  $P$  к  $P + 1$  соответствует  $[1.027^P]$  шагов алгоритма Метрополиса. Суммарное количество шагов алгоритма для каждой системы —  $\sum_{P=0}^{299} [1.027^P] = 109550$ . Ансамбль из 10 тысяч систем по 8192 атомов. Параметр температуры  $T = 5K$ , 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.

Уже на этом этапе хорошо видно, что образующиеся структуры должны представлять собой цинковые обманки. Действительно, соответствующие проверки показали полное отсутствие пар атомов примеси на ближайших соседях и значительное количество пар на вторых соседях.

### 3.5 Определение характерных размеров кластеров

Для ансамбля из 28 систем по 524'288 атома в двух состояниях — начальном и конечном (после 15 миллионов шагов алгоритма) была рассчитана автокорреляция между положениями атомов олова. Для этого были рассчитаны двумерные Фурье-образы сечения кристалла плоскостью  $z = 0$ , по которым было построено радиальное распределение интенсивности гармоник в обратном пространстве (рисунок 3.6 слева). Для начального условия, которое является белым (или  $\delta$ -коррелированным) шумом, спектр постоянен. Для конечного условия заметна бóльшая группировка интенсивности вблизи низких частот. На рисунке 3.6 справа приводится график автокор-

реляции уже в прямом пространстве. Он напоминает сумму  $\delta$ -функции и гауссианы со стандартным отклонением  $\sigma = 1.2a_{Ge}$ .

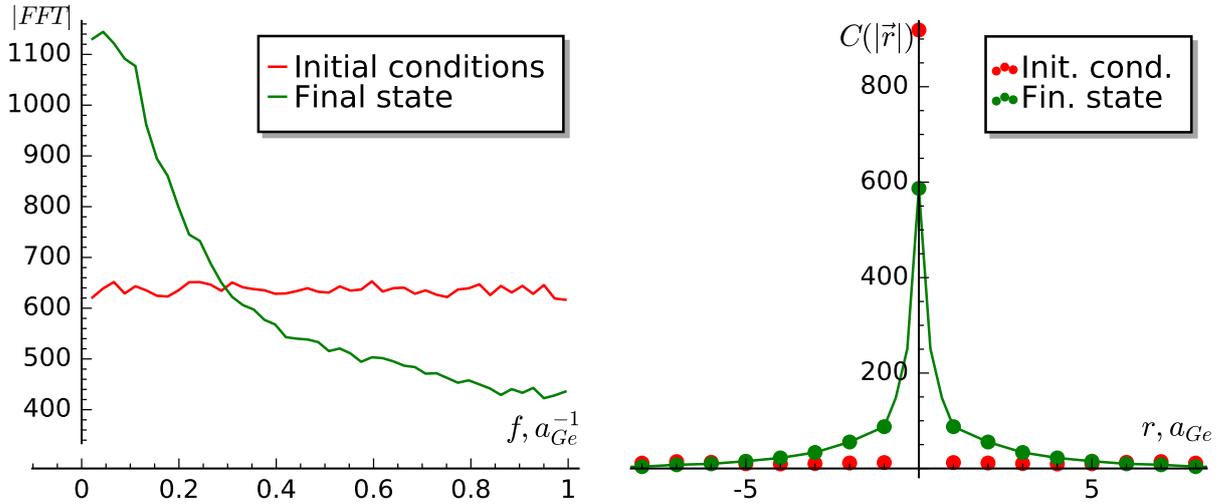


Рисунок 3.6 — Радиальное распределение атомов примеси в обратном пространстве (слева) и автокорреляция в прямом пространстве (справа). Ансамбль из 28 систем с  $N = 524288$  до и после 15 миллионов шагов.

Подобное поведение модели 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).

Таким образом, можно говорить о том, что характерные размеры в рамках данных модельных предположений оказались распределены по гауссу в окрестности нуля и имевшихся до начала отжига размеров. Особых, энергетически более выгодных характерных размеров обнаружено не было.

## ВЫВОДЫ

- Изучено взаимодействие атомов олова в матрице германия. Обнаружено, что атомы олова матрице германия сильно отталкиваются друг от друга на первых соседях и несколько притягиваются на вторых.
- Моделирование эволюции системы германий – олово показало, что в процессе самоорганизации формируются нанокластеры, имеющие структуру цинковой обманки.
- Анализ плотности состояний показал, что нанокластеры также имеют полупроводниковые свойства.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной курсовой работы были поставлены задачи исследования самоорганизации атомарных систем. Для проведения Ab-initio расчётов был использован программный комплекс VASP. Для исследования больших систем на основе метода Монте-Карло разработана методика численного моделирования эволюции атомов олова в матрице германия при различных внешних условиях.

В рамках данной работы были выполнены следующие задачи:

- Определены постоянные решётки германия для различных приближений ТФП;
- Рассчитана энергия взаимодействия атомов олова в матрице германия;
- Написана и протестирована программа, реализующая алгоритм Метрополиса;
- Посредством моделирования исследованы основные закономерности формирования кластеров олова в матрице германия;
- С использованием преобразования Фурье изучены параметры самоорганизующихся структур;
- Рассчитаны электронные свойства, такие как плотность состояний и зонная структура.

Было показано, что в системе, эволюционирующей по законам алгоритма Метрополиса, уничтожается корреляция между случайными начальными условиями и конечным состоянием и появляются нанокластеры имеющие структуру цинковых обманок с определённым распределением характерных размеров.

Как уже говорилось выше, исследование свойств таких систем имеет особое значение в силу возможности их использования 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:

[Sage] William A. Stein et al., Sage Mathematics Software. The Sage Development Team, 2017, <http://www.sagemath.com>.