

ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ім. ІВАНА ФРАНКА

На правах рукопису

КОВАЛЕНКО
Андрій Федорович

**КВАНТОВІ ВЛАСТИВОСТІ
ВОДНЕПОДІБНИХ ЧАСТИНОК
ПОБЛИЗУ НЕМЕТАЛІЧНИХ ПОВЕРХОНЬ**

01.04.02 — теоретична фізика

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Робота виконана в Інституті фізики конденсованих систем АН України

- Наукові керівники
- доктор фізико-математичних наук, професор ГОЛОВКО Мирослав Федорович
 - кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник СОВ'ЯК Євген Миколайович
- Офіційні опоненти
- доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник ВАВРУХ Маркіян Вовкльович
 - доктор фізико-математичних наук, професор ТКАЧ Микола Васильович
- Провідна організація
- Інститут теоретичної фізики АН України, м.Київ

Захист відбудеться "11" січня 1993 р. о 15¹⁵ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.068.26.05 при Львівському державному університеті ім. Ів.Франка, 290005, м.Львів-5, вул. Ломоносова 8а, Велика фізична аудиторія.

В дисертацях можна ознайомитись в науковій бібліотеці Львівського державного університету ім. Ів.Франка, м.Львів, вул.Драгоманова 5.

Автореферат розісланий "7" грудня 1992 р.

Вчений секретар
Спеціалізованої Ради
доктор фіз.-мат. наук

Маш

ПОЛОВИЧКО Ігор Іванович

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00814482 (R)

АН У. В. СТЕФАНІКА
АН УРСР

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Теоретичні дослідження поверхневих властивостей твердих тіл мають важливе значення у зв'язку з їх застосуванням у різноманітних галузях сучасної електронної техніки. Мініатюризація робочих елементів напівпровідникових приладів веде до збільшення ролі властивостей поверхонь та меж поділу. З іншого боку, опираючись на поверхневі ефекти, створюються нові пристрої. Значні відхилення від об'ємних властивостей проявляються вже при класичному описі межі поділу середовищ. Розгляд міжфазної області може бути проведено, наприклад, використовувачи рівняння Орнштейна-Церніке для прямої та парної кореляційних функцій, узагальненого на просторово-неоднорідний випадок. В той же час очевидно, що повне врахування електронної підсистеми приповерхневих частинок може бути проведено тільки у квантовомеханічному підході.

Поверхня напівпровідника або діелектрика є надзвичайно складною. Її властивості залежать від складу та концентрації структурних дефектів у приповерхневій області, а також адсорбованих на ній частинок. Прикладом може бути таке добре відоме явище, як закріплення рівня Фермі на поверхні напівпровідника незалежно від ступеня легування об'єма. Причиною цього є наявність великої кількості поверхневих рівнів.

Для дослідження поверхневих станів застосовуються такі підходи, як метод кристалічних орбіталей і метод кристалічного потенціалу, метод псевдопотенціалу, модель сильного зв'язку, метод функції Гріна та ін. Згадані методи дають добрі результати для власних (зумовлених просторовою обмеженістю кристала) поверхневих станів, локалізованих у вузькій приповерхневій області товщиною від одного до декількох атомних шарів. Проте локальні поверхневі рівні реальних напівпровідників є не чисто таммітськими, а невласними, зумовленими присутністю сторонніх атомів. Джерелами невласних поверхневих станів служать структурні дефекти в приповерхневій області - атоми домішок, адсорбовані на поверхні атоми та молекули, вакансії в поверхневому шарі ґратки та ін. Разом з тим, розміри області локалізації носіїв або екситонів Ваньє-Мотта на мілких домішкових центрах сягають десятків нанометрів. Тому в даному випадку має сенс провести усереднення по кристалу, враховуючи його власні поверхневі стани. В результаті цього приходимо до модельної задачі воднеподібного атома в напівобмеженому просторі.

Мета роботи полягає в дослідженні квантових властивостей частинок біля межі поділу різних неметалічних середовищ. Завданням роботи є отримання спектра та системи хвильових функцій воднеподібного атома поблизу поверхні, розрахунок квантовомеханічних характеристик приповерхневих атомів та отримання аналітичних асимптотик і апроксимацій для атомних рівнів енергії, хвильових функцій і матричних елементів. Використовуючи результати, отримані для приповерхневого атома, дослідити квантову структуру і характеристики двохатомної молекули та гелієподібного атома поблизу міжфазної межі.

Наукова новизна. В роботі отримано розв'язок задачі воднеподібного атома в напівобмеженому просторі. Розроблено ефективну схему розрахунку власних значень та власних функцій даної задачі. Побудовано швидкозбіжні розклади хвильових функцій, що дозволяють ефективно обчислювати як власні значення, так і власні функції.

Запропоновано класифікацію власних станів системи та на її основі знайдено правила відповідності квантових станів атома, розташованого точно на ідеальній поверхні і на нескінченному віддаленні від неї. Досліджено енергетичний спектр задачі. Вивчено перетини термів.

Розглянуто воднеподібний атом поблизу скінченного потенціального бар'єра. Показано, що рівні енергії зарядженого центра, кулонівська взаємодія якого екранується за міжфазною поверхнею, подібні до термів задачі воднеподібного атома в напівпросторі.

Досліджено вплив обмеженості висоти поверхневого бар'єра, електростатичного поля та сил електростатичних відображень на власні значення і власні функції воднеподібного атома в напівобмеженому об'ємі.

Проведено розрахунок дипольного моменту та сил осциляторів воднеподібного атома в напівпросторі, а також отримано правила відбору і квазівідбору для дипольних переходів.

Вивчено асимптотичну поведінку радіального та кутового рівнянь даної задачі. Отримано аналітичні асимптотики та апроксимації для рівнів енергії, хвильових функцій та матричних елементів воднеподібного атома в напівобмеженому просторі.

Досліджено воднеподібну молекулу та гелієподібний атом поблизу ідеальної поверхні. Отримано зміну довжини та енергії хімічного зв'язку внаслідок просторового обмеження хвильової функції молекули. Запропоновано аналітичну апроксимацію термів молекули в напів-

обмеженому просторі. Оцінено зміну енергії та коефіцієнта екранування ядра в основному стані гелієподібного атома в напівпросторі.

На захист виносяться наступні положення:

1. Розв'язок задачі воднеподібного атома в напівобмеженому просторі, властивості енергетичного спектра та власних хвильових функцій.

2. Дослідження впливу обмеженості поверхневого бар'єра, електростатичного поля та сил електростатичних відображень на квантово-механічні властивості приповерхневих атомів.

3. Розрахунок дипольних моментів та сил осциляторів воднеподібних атомів поблизу ідеальної поверхні. Правила відбору і квазі-відбору для дипольних переходів.

4. Аналітичні вирази для асимптотич та апроксимацій власних значень, хвильових функцій і матричних елементів воднеподібного атома в напівпросторі.

5. Результати дослідження поведінки енергії та довжини хімічного зв'язка воднеподібної молекули біля ідеальної поверхні. Оцінка енергії та ефективного заряду основного стану гелієподібного атома в напівпросторі.

Практична цінність роботи. Наведені в дисертації теоретичні дослідження воднеподібних частинок поблизу ідеальної поверхні сприяють розширенню уявлень про зміну квантової структури частинок поблизу межі поділу неметалічних середовищ. Отримані результати можуть бути використані для інтерпретації та пояснення експериментальних даних з оптичних характеристик приповерхневих шарів напівпровідників та діелектриків, а також механізмів провідності в приповерхневих шарах напівпровідника.

Апробація роботи. Матеріали дисертації доповідались та обговорювались на Міжнародній конференції з заряджених поверхонь (Асіломар, Каліфорнія, США, 1990), 182-й Міжнародній Конференції Електрохімічного Товариства (Торонто, Канада, 1992), VI Всесоюзній нараді "Фізика рідин у малих об'ємах", Київ, 1988), Школі-семінарі молодих вчених зі статистичної фізики (Відділення статистичної фізики ІТФ АН УРСР, Львів, 1988), а також на наукових семінарах Львівського відділення статистичної фізики ІТФ АН УРСР (1985-1989), Інституту фізики конденсованих систем АН України (1990-1992) та відділу теорії розчинів ІФКС АН України (1985-1992).

Публікації. З матеріалів дисертації опубліковано 10 друкованих праць, перелік яких подано в кінці автореферата.

Структура та об'єм дисертації. Основна частина дисертації містить чотири розділи. Найякший також список цитованої літератури з 145 найменувань. Загальний об'єм дисертації складає 170 сторінок друкованого тексту. В роботі міститься 48 малюнків та 2 таблиці.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У першому розділі, що є вступом, дано короткий огляд робіт, в яких було поставлено і розглядалось задачу воднеподібного атома в напівобмеженому просторі. Подано роботи, де дана модель використувалась для інтерпретації експериментальних даних. На закінчення сформульовано мету роботи, описано структуру дисертації, викладено короткий зміст кожного розділа та перераховано результати і положення, які виносяться на захист.

У другому розділі подано розв'язок моделі воднеподібного атома в напівобмеженому просторі. В адиабатичному наближенні ядро атома вважається фіксованим на відстані Z_0 від поверхні. Потенціальний бар'єр у вигляді сходишки нескінченної висоти

$$U_a(z) = \begin{cases} \infty, & z < 0 \\ 0, & z > 0 \end{cases} \quad (1)$$

забороняє електрону вихід за межі кристала. На даному етапі потенціали електростатичних відображень на поверхні кристала виключено з розгляду, оскільки вони понижують симетрію задачі і не дають можливості отримати точний розв'язок. Далі їх враховано розкладом по системі атомних функцій в напівпросторі.

Присутність у гамільтоніані нескінченного стрибка потенціалу (1) еквівалентна до крайової умови на хвильову функцію

$$\Psi(r; z_0) = 0 \text{ при } z \ll 0. \quad (2)$$

Повне розділення змінних у рівнянні Шредингера з крайовою умовою (2) наступає в системі витягнутих сфероїдальних координат (ξ, η, φ) . Вводючи атомні одиниці виміру довжини та енергії $a_0 = \hbar^2/m^*e^2$, $E_0 = m^*e^4/\epsilon^2\hbar^2$ і покладаючи $\Psi(\xi, \eta, \varphi; z_0) = X(\xi; z_0)Y(\eta; z_0)\exp(i m \varphi)$, замість тримірної крайової задачі отримуємо систему двох одновірних крайових задач

$$\frac{d}{d\xi}(\xi^2 - 1) \frac{dX(\xi)}{d\xi} + \left[-R^2(\xi^2 - 1) - \lambda + a\xi - \frac{m^2}{\xi^2 - 1} \right] X(\xi) = 0, \quad (3a)$$

$$1 < \xi < \infty; \quad (3b)$$

$$\frac{d}{d\eta}(1-\eta^2)\frac{dY(\eta)}{d\eta} + \left[-p^2(1-\eta^2) + \lambda + b\eta - \frac{m^2}{1-\eta^2} \right] Y(\eta) = 0, \quad (4a)$$

$$0 \leq \eta \leq 1, \quad (4b)$$

$$Y(\eta) = 0, \quad -1 \leq \eta \leq 0, \quad (4c)$$

які називаються відповідно радіальною та кутовою крайовою задачею. Вони зв'язані між собою константою розділення λ та параметром $p = \sqrt{Z_0 - 2E(Z_0)}$, що визначає власні значення енергій. Параметри a та b задаються співвідношеннями $a = b = 2Z_0 Z^*$. Крайова задача (3) визначає радіальні кулонівські сфероїдальні функції. Задача (4) відрізняється від задачі для кутових кулонівських сфероїдальних функцій областю визначення (4b) та крайовою умовою (4c).

Радіальна та кутова хвильові функції шукаються у вигляді розкладів по неортогональним системам функцій з виділенням їх особливостей у точках $X = \pm 1$ та ∞ . Крім того, розклад кутової функції має явно задовільняти крайову умову (4c). Для радіальної функції застосовано відомий розклад Джемме

$$X(\xi) = (\xi^2 - 1)^{m/2} e^{-p(\xi-1)} (\xi+1)^{a/2p-m-1} \sum_{n=0}^{\infty} g_n \left[\frac{\xi-1}{\xi+1} \right]^n. \quad (5)$$

Виділяючи найпростішим чином особливість кутової функції в точці $\eta=0$, маємо

$$Y(\eta) = \eta Y_0(\eta), \quad (6)$$

$$\text{де } Y_0(\eta) = (1-\eta^2)^{m/2} e^{-p(1-\eta)} \sum_{n=0}^{\infty} c_n (1-\eta)^n$$

- розклад, що використовується при розгляді вільного атома водню в сфероїдальних координатах. Підставивши (5) та (6) у рівняння (3a) та (4a), прийдемо до двох систем рекурентних співвідношень для коефіцієнтів рядів g_n та c_n . Розв'язуючи одночасно дві умови сумісності цих рекурентних співвідношень відносно змінних p та λ , знаходимо власні значення енергій та константи розділення тривірної крайової задачі. Це дозволяє з рекурентних співвідношень визначити коефіцієнти g_n та c_n і отримати власні функції радіальної та кутової крайових задач. Після цього повна хвильова функція нормується на одиницю. Обчислення власних значень у квантовому стані j починають від відомих значень p_j, λ_j при $Z_0=0$. Поступово збільшуючи Z_0 та розв'язуючи на кожному кроці систему секулярних рівнянь, знаходимо власні значення при заданій віддалі атома від поверхні. При цьому розв'язки, отримані для певного Z_0 , використовуються як початкове наближення на наступному кроці при $Z_0 + \Delta Z_0$.

Розклад (6) забезпечує швидку збіжність процесу обчислення власних значень задачі, але погано збігається при знаходженні власних функцій. Для усунення цього недоліка необхідно прийняти до уваги асимптотичну поведінку кутової функції при великих значеннях параметра Z_0 . З урахуванням цього було побудовано швидкозбіжний розклад

$$Y(\eta) = \frac{(1+p)^4 \eta}{(1+p\eta)^4} Y_0(\eta) \quad (7)$$

Розклади (5) та (6) дають тричленні та чотиричленні рекурентні співвідношення, відповідно. Оскільки (7) приводить до складніших шестичленних рекурентних співвідношень, він більш придатний до обчислення хвильових функцій.

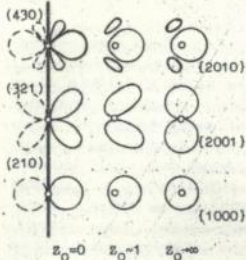
Класифікація власних станів проводиться за допомогою набору сфероїдальних квантових чисел $J_0 = (nkqm)$, де k, q, m - радіальне, кутове та азимутальне квантові числа, що дорівнюють кількості нулів відповідних хвильових функцій всередині їх областей визначення. У випадку неперервного спектра радіальне квантове число замінюється на неперервний індекс, роль якого грає імпульс $K = \sqrt{2E}$. Головне квантове число $p = k + q + |m| + 1$ вводить для неочності правил переходу термів у рідні вільного атома в границі $Z_0 \rightarrow \infty$. При віддаленні атома від поверхні, його власні функції приймають до хвильових функцій вільного атома водню в параболічних координатах із параболічними квантовими числами $J_0 = (nkqm)$. Хвильові функції атома, розташованого точно на поверхні, являють собою водневі функції у сферичних координатах $J_0 = (nlm)$ з непарним $L + m$. Правила взаємної однозначності відповідності між наборами J_0 та J_0 (кореляційні діаграми термів) впливають з теоремами про збереження числа нулів розв'язків крайової задачі при неперервній зміні параметра,

$$N = p + q + 1, \quad L = 2q + 1 + |m|, \quad M = m \quad (8)$$

На Малюнку 1 зображено поступову зміну хвильових функцій атома при наближенні його до стінки. Орбітали вільного атома в параболічних координатах розтагуються та зсуваються відносно ядра в напрямку від поверхні, остаточно перетворюючись в половинки відповідних водневих орбіталей у сферичних координатах. При цьому основний стан вільного атома $J_0 = (1000)$ переходить у перший збуджений $J_0 = (210)$, що є основним для атома на твердій стінці. Залежність енергій основного та перших збуджених станів від відстані Z_0 між атомом та поверхнею представлено на Малюнку 2. Усі криві є спадними функціями Z_0 , що відображає відтворювальну природу твердої стінки. Терми

тверда стінка

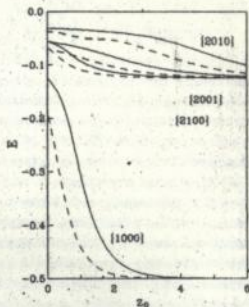
$$E=0$$



$$J_a = (NLM)$$

$$J_b = (nkqm)$$

Малюнок 1. Орбіталі основного та перших збуджених станів водневоподібного атома на деяких відстанях E_0 від твердої стінки.



Малюнок 2. Рівні енергії основного та перших збуджених станів атома на віддалі Z_0 від потенціальної східної висотки $U_0=0$ (---) та $U_0=\infty$ (—).

вищих збуджених станів мають численні перетини, існування частини з яких впливає безпосередньо з кореляційних діаграм термів. Серед інших мають місце перетини термів з однаковими азимутальними квантовими числами m (однакової геометричної симетрії). Згідно теореми Неймана-Вігнера, це можливе, якщо система має симетрію, вищу за геометричну. В задачі з повним розділенням змінних додаткова симетрія з'являється внаслідок того, що крім оператора геометричної симетрії з гамільтоніаном комутує також оператор константи розділення. Псевдоперетинів у даній задачі немає.

В загальному випадку вплив міжфазної межі на квантову структуру приповерхневого атома може бути представлений як взаємодія з твердою стінкою, якщо поверхневий бар'єр є достатньо високим порівняно з енергією іонізації атома. Для з'ясування умов застосованості даної моделі розглянуто атом поблизу східчастого потенціального бар'єра скінченної висоти. Потенціал є кулонівським у напівпросторі, зайнятому кристалом, а на його поверхні стрибком виходить на постійне значення.

$$V(r; z_0, U_0) = \begin{cases} U_0, & z < 0, \\ -Z^* / \sqrt{x^2 + y^2 + (z - z_0)^2}, & z > 0. \end{cases} \quad (9)$$

Оскільки з потенціалом (9) повне розділення змінних стає неможливим, розв'язок рівняння Шредингера шукається у вигляді розкладу по власних функціях радіального і кутового рівнянь (3а), (4а) в усьому просторі, тобто в областях $1 < \xi < \infty$ та $-1 < \eta < 1$. Останні є хвильовими функціями вільного атома водню в сфероїдальних координатах. В границі $z_0 \rightarrow \infty$ вони переходять у водневі функції в параболічних координатах, і розклад по них зводиться до одного члена. Для локалізованих станів, рівні яких знаходяться нижче бар'єра U_0 , у розкладі можна обмежитись хвильовими функціями дискретного спектра. Коефіцієнти розкладу знаходяться з умови мінімуму функціонала енергії. Отримані розв'язки класифікуються згідно квантових чисел (n, k, q) станів вільного атома, в які вони переходять у границі $z_0 \rightarrow \infty$. На малюнку 2 рівні основного та перших збуджених станів порівнюються з точними результатами у випадку твердої стінки. Криві, що відповідають різній висоті бар'єра, подібні між собою для всіх $U_0 > 0$. Усуєнення притягального кулонівського потенціалу в напівпросторі $z < 0$ приводить до сильного відштовхування атома від поверхні. Зміна U_0 від ∞ до 0 вносить тільки поправку до області дії відштовхування, децю зсуваючи криві в бік менших відстаней z_0 . Це еквівалентно заміні скінченного бар'єра твердої стінки, відштовхотав за поверхню на деяку ефективну відстань Δz_0 . Таким чином, квантові стани зарядженого центра поблизу міжфазної межі, за яких його кулонівська взаємодія різко спадає, подібні до станів воднеподібного атома в напівобмеженому просторі. Прикладом такої системи є контакт напівпровідник - електроліт або п'єзема. Якщо дебаївська довжина є суттєво меншою за борівський радіус домішки, то за межами напівпровідника кулонівський потенціал швидко екранується.

Оскільки збіжність розкладу по об'ємних водневих функціях погіршується зі збільшенням висоти бар'єра U_0 , є нсьому доцільно використати хвильові функції атома біля твердої стінки. Проте система цих функцій є повною лише в напівпросторі з крайовою умовою (2), тому розклад необхідно робити по лінійній комбінації об'ємних $\Phi_j^{(0)}$ та напівпросторових Φ_j водневих функцій. Залишивши в ньому по одному члену, отримуємо прості пробні функції

$$\Phi_{nkqm}(r; z_0, U_0) = a(z_0, U_0) \Phi_{nkqm}(r; z_0) + b(z_0, U_0) \Phi_{nkqm}^{(0)}(r; z_0). \quad (10)$$

Для енергії основного стану (1000) при $U_0=0$ це вносить похибку порядку 10^{-2} , яка швидко зменшується зі зростаючим U_0 .

У третьому розділі проведено розрахунок дипольних моментів та сил осциляторів воднеподібного атома в напівобмеженому просторі, розглянуто вплив електростатичного поля та сил електростатичних відображень на квантовомеханічні властивості поверхневого атома та отримано аналітичні асимптотики і апроксимації для власних значень, хвильових функцій та матричних елементів воднеподібного атома в напівпросторі.

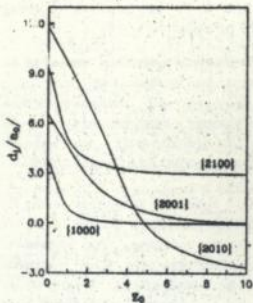
Кожному стану атома біля поверхні властива асиметрія розподілу зарада. Деформація електронної хмарки внаслідок впливу твердої стінки приводить до виникнення дипольного моменту, за величиною порівняного з внутрішнім полем атома. Оскільки при $E_0 \rightarrow \infty$ власними функціями атома є водневі функції в параболічних координатах, несиметричні відносно площини $Z=E_0$, то нескінченно віддалений від поверхні атом у власному стані $j=(nkqm)$ має дипольний момент

$$d_{nkqm}(E_0 \rightarrow \infty) = -\frac{3}{2} n(k-q). \quad (11)$$

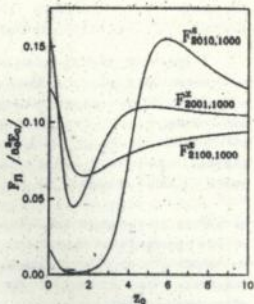
Ця особливість властива станам, що характеризуються параболічними квантовими числами. На малюнку 3 зображено залежність дипольного моменту атома в основному та перших збуджених станах від віддалі до поверхні. При $E_0=0$ він приймає значення, що обчислюються аналітично виходячи з відповідних сферичних водневих функцій, а при $E_0 \rightarrow \infty$ прямує до значень (11). В основному стані це нуль. Для головного квантового числа n дипольний момент нескінченно віддаленого атома пробігає $2n-1$ рівновіддалених значень, сума яких дорівнює нулю.

На малюнку 4 подано сили осциляторів переходів з основного в перші збуджені стани. При $E_0=1+3$ ці, а також всі інші криві мають біля-менш чітко виражений мінімум. Це пов'язано з перебудовою на цій відстані атома від поверхні об'ємних орбіталей у поверхні ві. При віддаленні атома на нескінченність сили осциляторів повільно прямує до значень, властивих вільному атому в параболічних координатах. З розщепленням рівнів вільного атома $E_n = -1/2n^2$ на неперодичні терми $E_{nkqm}(E_0)$, стають ненульовими сили осциляторів переходів між станами з рівними головними квантовими числами $n=n'$.

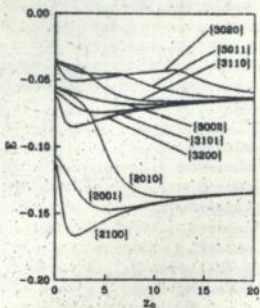
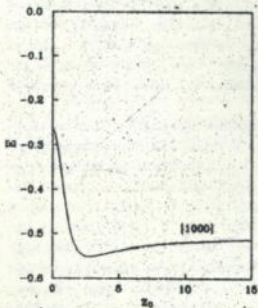
Поверхня може розглядатися як зовнішнє поле, а кількість преле відбору при накладанні на вільний атом зовнішнього поля змінюється. Внаслідок аксіальної симетрії система зберігається зли-



Малюнок 3. Дипольний момент $d_{nkqm}(z_0)$ воднеподібного атома в основному та перших збуджених станах на відстані z_0 від твердої стінки.



Малюнок 4. Сили осциляторів $F_{j,j}(z_0)$ переходів атома з основного в перші збуджені стани. X- та Z-поляризація.



Малюнок 5. Рівні основного та збуджених станів воднеподібної дімки на відстані z_0 від межі напівпровідника $\epsilon=8.4$ з вакуумом.

чайні правила відбору за азимутальним квантовим числом: $m' - m = 0, \pm 1$ для поляризації відповідно перпендикулярно та паралельно до поверхні. Не існує строгих правил відбору за радіальним та кутовим квантовими числами k та q , проте має місце правило квазівідбору, згідно якого в загальному випадку зовнішні лінії мультиплету мають дуже малу інтенсивність. Найбільшу штовху мають переходи з найменшою зміною кутового квантового числа $q' - q$. Слід зауважити, що для серії Лаймана (переходи між основним та збудженими станами) правило квазівідбору не діє при великих Z_0 . Тим не менше, при $Z_0 < 10$ воно залишається в силі.

Врахування зовнішнього електростатичного поля та потенціалів електростатичних відображень атома на міжфазній межі проведено варіаційним методом з розкладом хвильової функції по базису напі-просторових атомних функцій, а також за теорією збурень. Розклад збігається дуже швидко. Все перший член, що відповідає першому порядку теорії збурень, забезпечує похибку результату близько 10^{-2} . На малюнку 5 показано рівні основного та перших збуджених станів приповерхневого донора з урахуванням його зображення на поверхні напівпровідникового кристала. Станні понижую рівні енергії біля поверхні (для збуджених станів - нижче об'ємних значень) та приводить до появи мінімумів. Пониження симетрії у зв'язку з неможливістю повного розділення змішаних опричиняє розщеплення перетинів термів з однаковими азимутальними квантовими числами $m - m'$.

Для знаходження асимптотик задачі воднеподібного атома в напівобмеженому просторі по великому параметру Z_0 було застосовано метод еталонного рівняння. Радіальне та кутове рівняння (3а), (4а) перетворюються до нормального вигляду, який є відправною точкою для асимптотичних розкладів. В околі полюсів $\xi = 1$ та $\eta = 1$ еталонним для них є рівняння Уиттекера. Хвильові функції представляються у вигляді розв'язків еталонного рівняння з нелінійним перетворенням масштабу, яке шукається у вигляді асимптотичного розкладу по обернених степенях параметру p . З умов сумісності системи рекурентних рівнянь для коефіцієнтів цього розкладу отримується асимптотичний вираз для константи розділення, який з точністю до експоненційно малих поправок має вигляд

$$\lambda_{nkqm}(Z_0) = \frac{2Z_0}{\pi}(q-k) + \frac{1}{2} \left[(2k+m+1)(2q+m+1)+m^2-1 \right] + \frac{\pi}{8Z_0}(q-k) \left[(2k+m+1)+m^2-1 \right] + O(1/Z_0^2). \quad (12)$$

Радіальне функція виражається через функції Уиттекера з напівцілими

індексом, яка зводиться до поліномів Лагерра. Індекс кутової функції визначається з крайової умови (40). Власна енергія задачі отримується шляхом диференціювання по індексу q .

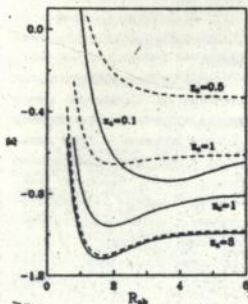
$$E_{nkqm}(z_0) = -\frac{1}{2n^2} + \frac{1}{2^2 k+m+1 n^3 (q+m)! q!} (2z_0/n)^{2q+m+1} \exp(-2z_0/n) \cdot \left\{ 1 + \frac{n}{2z_0} \left[n-1-3q(q+m+1)-m(m+1)/2 \right] + O(1/z_0^2) \right\}. \quad (13)$$

Використовуючи знайдені асимптотики, були побудовані прості аналітичні апроксимації енергій та дипольного момента основного стану.

Четвертий розділ присвячено дослідженню квантових характеристик воднеподібної молекули та гелієподібного атома поблизу ідеальної поверхні. Ця модель описує екситон, локалізований на приповерхневому донорі, а також біекситон поблизу межі кристала. Гелієподібному атому відповідає приповерхневий двозарядний центр.

Для розв'язання рівняння Шредингера для молекули в наближенні Борна-Оррентгеймера було застосовано схему метода Гайтлера-Лондона. Не претендуючи на високу точність результатів, вона дозволяє отримати якісно прозору картину поведінки хімічного зв'язка поблизу твердої стінки та дослідити зміну атомних інтегралів у приповерхневій області. Електронна хвильова функція молекули представляється у вигляді добутку орбіталей окремих атомів поблизу твердої стінки з урахуванням перестановки електронів. Можна показати, що вагові коефіцієнти додаємі без обміну та з обміном електронів не залежать від положення молекули відносно поверхні і співпадають з випадком вільної молекули. Вирази для синглетного та триплетного енергетичних термів молекули поблизу стінки мають такий самий вигляд, як і у випадку вільної молекули, з тєю різницею, що всі атомні інтеграли та інтеграл перекриття залежать від орієнтації та віддалі молекули відносно поверхні.

На малюнку 6 зображено рівні молекули при різних положеннях відносно твердої стінки. При наближенні молекули до стінки мінімум синглетного терма зсувається в бік більших відстаней між ядрами, тобто відбувається відновлення хімічного зв'язка. Якщо вісь молекули перпендикулярна до поверхні, довжина зв'язка зростає більше ніж удвічі. Потенціальна яма помітно збільшується за шириною, що призводить до зміни коливного спектра молекули. Енергія у точці мінімуму зростає, що впливає з теоремами про власні значення крайової задачі зі змінов області визначення. Проте якщо молекула орієнтована перпендикулярно поверхні, енергія зв'язка майже не змінюється.



Малюнок 6. Енергія синглетних термів воднеподібної молекули на відстані z_a від твердої стінки в залежності від кута α відомої відстані R_{ab} . Молекула розташована перпендикулярно (—) та паралельно (---) до поверхні.

ся. При паралельній орієнтації глибина потенціальної ями поступово зменшується до нуля, тобто молекула дисоціює. Молекулярна орбіталь у синглетному стані лишається зв'язуєвою при довільній орієнтації та відстані до поверхні. Тим не менше, при паралельній орієнтації зв'язок послаблюється внаслідок кулонівського відштовхування ядер, що слабо екранується електронами.

Таку поведінку енергії зв'язка було інтерпретовано як взаємодія між наведеними поверхнею дипольними моментами $d(z_a)$ і $d(z_b)$ атомів на відстанях z_a і z_b від неї. Спрямовані нормально до стінки диполі притягаються, якщо атоми розташовані один над другим, і відштовхуються у випадку рівновіддалених від стінки атомів. Повна енергія молекули поблизу стінки якісно апроксимується виразом

$$E^{app}(R_{ab}, z_a, z_b) = E_{mol}(R'_{ab}) + \Delta E(z_a) + \Delta E(z_b) + d(z_a)d(z_b)/R_{ab}^3 (1 - 3\sin^2\theta_{ab}), \quad (14)$$

де $\Delta E(z_0) = E(z_0) - E(\infty)$ - зміна енергії атома при наближенні до стінки, $\sin^2\theta_{ab} = (z_b - z_a)^2 / R_{ab}^2$, θ_{ab} - кут орієнтації молекули, $E_{mol}(R'_{ab})$ - енергія вільної молекули при ефективній міжатомній відстані R'_{ab} , що дорівнює відстані між центрами мас атомних орбіталей. Такий вибір R'_{ab} дозволяє правильно врахувати короткодіючу взаємодію електронних хмарок. Для $E(z_0)$ та $d(z_0)$ використовуються знайдені апроксимації. Апроксимаційний потенціал (14) якісно відбиває поведінку

глибини, ширини та мінімуму потенціальної ями в залежності від положення молекули відносно стінки. Диполь-дипольний доданок дає взаєм дію $1/R_{ab}^3$, далекодіючу вздовж поверхні, проте експоненційно спадає в перпендикулярному до неї напрямку.

Таким чином, біекситон як ціле буде відтворюватись межах кристала. Проте у випадку донорно-екситонного комплексу остов донора зафіксований біля поверхні, і унарна енергія донора поблизу твердої стінки виключається з енергії всього комплексу. Тому локалізація екситона на приповерхневому донорі є так само енергетично вигідною, як і на донорі в об'ємі напівпровідника. Разом з тим, квантові властивості приповерхневого комплексу значно відрізняються від об'ємних. Збільшується довжина зв'язки, змінюється густина рівнів і частоти позадвоєних коливань екситона в комплексі. Завдяки залежності енергії комплексу від його орієнтації відносно поверхні, з'являється поперечні коливання екситона відносно положення рівноваги над донором.

З метов дослідження змін найпростішої електронної оболонки поблизу ідеальної поверхні було розглянуто модель гелієподібного атома в напівобмеженому просторі. Мавчи на меті вивчення відмінностей від об'ємного випадку, для розв'язання рівняння Шредінгера було обрано комбінацію першого порядку теорії збурень та варіаційного метода. Двоелектронна хвильова функція представляється у вигляді добутку одноелектронних орбіталей $\psi_j(r; z_0, Z)$ атома з ядерним зарядом $Z=2$ з урахуванням обміну електронів. Додатково покращити хвильові функції можна, врахувавши екранування ядра електронами і вводячи як варіаційний параметр ефективний заряд ядра Z^* .

При наближенні атома до стінки енергія основного стану від $E_0(z_0 \rightarrow \infty) = -2.86$ змінюється до $E_0(z_0 = 0) = -0.55$. Поправка до енергії за рахунок екранування ядра лишається майже постійною: $\Delta E_0(z_0) \approx 0.1$. На відміну від цього, ефективний заряд $Z^*(z_0)$ суттєво змінюється, так що коефіцієнт екранування $s = Z - Z^*$ від об'ємного значення $s_{\text{bulk}} = 0.3$ зростає до $s_{\text{surf}} = 0.5$ на поверхні. Це природно пояснюється тим, що хвильова функція основного стану на стінці є одним пелетком об'ємного (2p)-стану, а слетерівський коефіцієнт екранування (2p)-електроном $s = 0.35$ перевищує внесок від (1s)-електрона $s = 0.3$. Проте у даному випадку ця різниця є значно більшою.

В додатку 1 подано рекурентні співвідношення для розкладу кутової хвильової функції воднеподібного атома в напівпросторі. В додатку 2 подано чисельні значення коефіцієнтів розкладів радіаль-

ної і кутової хвильових функцій для деяких відстаней між атомом та поверхнею. Додаток 3 містить вирази для матричних елементів атома в напівпросторі в сферичальних координатах. У додатку 4 подано інтеграл перекриття та атомні інтеграли воднеподібної молекули в напівпросторі в сферичальних координатах.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Знайдено розв'язок задачі воднеподібного атома в напівобмеженому просторі. Розроблено ефективну схему розрахунку для цих значень та власних функцій задачі та побудовано швидкозбіжні розклади хвильових функцій.

2. Запропоновано класифікацію власних станів системи. Опираючись на не Υ , знайдено правила відповідності квантових станів атома, розташованого точно на ідеальній поверхні і на нескінченній віддалі від не Υ . Досліджено енергетичний спектр задачі. Рівні енергії є монотонно спадними функціями віддалі атома від стінки. В системі існує нескінченна кількість перетинів термів. Серед них присутні перетини рівнів станів з однаковою геометричною симетрією, що є можливим завдяки наявності додаткової симетрії, яка властива задачі з повним розділенням змінних. Побудованих у даній задачі немає.

3. Розглянуто вплив скінченності потенціального бар'єра на власні стани приповерхневого атома. Показано, що рівні енергії зарядженого центра, кулонівська взаємодія якого екранується за міжфазною поверхнею, подібні до термів задачі воднеподібного атома поблизу ідеальної поверхні.

4. Досліджено вплив електростатичного поля та сил електростатичних відображень на власні значення і власні функції воднеподібного атома в напівобмеженому об'ємі. Врахування відображень на поверхні кристала понижують рівні енергії приповерхневої домішки (для збуджених станів - нижче об'ємних значень) та приводить до появи мінімумів на її термах. Перетини термів з однаковими взимутальними квантовими числами розщеплюються.

5. Проведено розрахунок дипольного моменту та сил оцілювачів воднеподібного атома в напівпросторі. Деформація електронної хмарки внаслідок впливу твердої стінки приводить до виникнення дипольного моменту, порівняного за величиною з внутрішнім полем атома. Нескінченно віддалений від поверхні атом у власних станах має нульовий дипольний момент. При зростанні віддалі до поверхні сили

АНБ ім. В. Стефаніки
АН УРСР

осциляторів повільно прямує до значень вільного атома у параболічних координатах. Отримано правила відбору та квазівідбору для дипольних переходів. У загальному випадку найбільшу інтенсивність мають переходи з найменшох змін кутового квантового числа.

6. Вивчено асимптотичну поведінку радіального та кутового рівнянь даної задачі. Знайдено асимптотику її власних значень та величин функцій. Опираючись на отримані асимптотики, побудовано аналітичні апроксимації рівнів енергії, хвильових функцій та матричних елементів воднеподібного атома біля ідеальної поверхні.

7. Для дослідження поведінки хімічного зв'язка поблизу ідеальної поверхні та зміни атомних інтегралів у приповерхневій області розглянуто воднеподібну молекулу поблизу твердої стінки. Отримано збільшення довжини зв'язка більше ніж у два рази. Енергія зв'язка лишається майже незмінною, якщо молекула перпендикулярна до поверхні, і поступово зменшується до нуля при паралельній орієнтації (тобто молекула \dots осциле). Це пояснюється взаємодією атомних дипольних моментів, наведених поверхнею. Для термів молекул в напівобмеженому просторі запропоновано аналітичну апроксимацію. Внаслідок збільшення ширини потенціальної ями, поблизу стінки змінюється спектр поздовжніх коливань молекули. Завдяки залежності енергії від орієнтації з'являються поперечні коливання.

8. Вивчено зміну в електронній оболонці гелієподібного атома поблизу ідеальної поверхні. При наближенні атома до стінки енергія основного стану зменшується за величиною приблизно в 5.6 разів. Поправка до енергії за рахунок екранування ядра лишається майже постійною. На відміну від цього, коефіцієнт екранування зростає від об'ємного значення $\epsilon_{blk} = 0.3$ до $\epsilon_{surf} = 0.5$ на поверхні.

Основні результати дисертації опубліковано у працях:

1. Головка М.Ф., Коваленко А.Ф., Совак Е.Н. Электронные состояния водородоподобного атома в полуграниченном пространстве. - Киев, 1988. - 32 с. - (Препр./АН УССР. ИТФ; ИТФ-88-101P).
2. Kovalenko A.F., Sovyak E.N., Golovko M.F. Electronic States of a Hydrogen Atom Near a Hard Wall // Phys.Stat.Sol.(b). - 1989. - 155, №2. - P.549-558.
3. Kovalenko A.F., Sovyak E.N., Holovko M.F. On the Quantum Properties of Adsorbed Particles Within the Model of a Hydrogen Atom Near a Hard Wall // Abstracts of the Conference on Electrified Interfaces. Asilomar, California, USA, 1990.

4. Kovalenko A.P. A hydrogen atom near a hard wall. Matrix elements.- Kiev, 1991.- 27 p.- (Препр./АН УССР. ІТФ; ІТФ-91-86Б).
5. Kovalenko A.P., Sovyak B.N., Holovko M.P. Quantum properties of a hydrogen-like particle near a hard wall // Electrochimica Acta.- 1991.- 36, #11/12.- P.1711-1713.
6. Kovalenko A.P. Electronic states of a hydrogen molecule near a hard wall.- Lviv, 1992.- 36 p.- (Препр./ АН України. ІФХС; ІРСМ-92-4Б).
7. Kovalenko A.P., Sovyak B.N., Holovko M.P. On the Quantum Properties of Adsorbed Particles Within the Model of a Hydrogen Atom Near a Hard Wall // Intern.J.Quant.Chem.- 1992.- 42, #2.- P.321-337.
8. Kovalenko A.P., Holovko M.P. A hydrogen-like atom near a potential barrier // J.Phys.B.- 1992.- 25.- P.L233-L236.
9. Kovalenko A.P., Holovko M.P. Shallow donor states in a semiconductor electrode / Abstracts of the 182-nd Meeting of the Electrochemical Society, Toronto, Canada, October 10-16, 1992 // J. Electrochem. Soc.- 1992.- 139, # 8.- P.4210.
10. Головкин М.Ф., Коваленко А.Ф., Сов'як Б.М. Квантові властивості частинок поблизу неметалічних поверхонь // Фізика конденсованих систем.- Вип. 1.- Київ: Наук.думка, 1992.

Звук -

Підписано до друку ІВ.ХІ.92. Формат 60x84/16. Друк офсет. Папір офсет.
Умов друк. арк. 0,93 Умов фарбо-відб. І, І7. Обл.-вид. арк. 0,8 Тираж
100 прим. Зам.3315.

Обласна книжкова друкарня, 290000, Львів, вул. Стефаніка, ІІ.

469411

Ab 26.450

Ab 26.450