

# 硅 中 的 深 杂 质 能 级

夏 建 白

(中国科学院半导体研究所)

1982年12月14日收到, 1983年5月3日收到修改稿

## 提 要

从原子的局域赝势出发, 利用线性响应理论求得了替代杂质在硅中产生的屏蔽微扰势。用赝原子轨道的集团方法计算了各种杂质原子在硅中产生的深能级。得出, 短程势和长程势对深能级的形成都起重要作用。深施主态也有谷轨道分裂的现象, 但分裂的能量较大, 波函数是反键态性质。深受主态能级位置较深, 波函数是悬键态性质。等电子杂质不易产生深能级。计算得到的深能级位置与实验作了比较。

## 一、引言

半导体中的杂质对半导体的电学、光学性质有重要的影响。杂质在半导体的禁带中产生一系列的能级, 称为杂质能级。通常将杂质分为两类, 一类杂质在半导体中浓度较高, 能级位置很靠近带边, 它们主要起控制电导率的作用, 这类杂质称为浅杂质。另一类杂质在半导体中浓度较低, 能级位置在禁带中间, 主要起发光中心或控制载流子寿命(陷阱)的作用, 这类杂质称为深杂质。有效质量理论对说明浅杂质能级取得很大的成功。在这理论中, 作了以下假设: 1. 微扰势是长程的库仑势。在晶体中, 这库仑势被屏蔽。2. 杂质能级离带边的距离比禁带宽度小得多, 这时可采用单带近似。3. 杂质态波函数的范围比晶格常数大得多。这些假设对深杂质能级不再适用。

研究深能级杂质的理论方法主要是格林函数方法和集团方法。深杂质原子替代了本底晶体的原子后, 由于原子势的差异, 在杂质原子中心附近, 对于周期的晶体势产生了一个微扰势。这种微扰势包括两部分: 核心部分(包括原子核与满壳层电子)的势差形成的短程势以及核心部分的电荷差形成的长程屏蔽库仑势。由于微扰势的存在, 引起杂质原子周围价电子的重新分布, 以至于周围晶格原子的位移(晶格弛豫), 最后达到自洽的平衡, 形成最终的杂质微扰势和杂质能级。这个问题在理论计算上是很复杂的, 目前只有对 Si 中的理想空位(不考虑晶格弛豫和多重态效应)进行了认为是比较满意的自治计算<sup>[1,2]</sup>。而对于深能级杂质, 往往限于定性的讨论。

本文目的是从原子的本质出发, 考察周期表中各元素原子在半导体中产生的微扰势大小以及微扰势大小对形成杂质能级的影响。我们将采用赝势的方法<sup>[3]</sup>, 这种方法已证明对半导体电子结构的计算是行之有效的。并假设在形成杂质能级过程中, 杂质原子的核心部分是不变的, 这假定对于除过渡元素以外的元素是合理的。由于自治计算是很

复杂的，我们将采用线性响应理论求自洽微扰势。由于赝势在原点是不发散的，它没有很大的高 Fourier 分量，因此线性响应理论是适用的<sup>[4]</sup>。最后，我们用赝原子轨道的集团方法<sup>[5]</sup>对各种的杂质微扰势，计算它们可能产生的杂质能级以及相应的波函数，并讨论了深浅能级之间的关系。计算的半导体是 Si，杂质元素选取了在周期表中的 II、III、IV、V、VI 族元素：Mg、Zn、Al、C、Ge、P、S、Se、Te 等。

## 二、原子赝势的计算

我们采用 D. R. Hamann、M. Schlüter、C. Chiang 的计算保持归一化的赝势的方法<sup>[6]</sup>。首先用 Hartree- 自治原子计算方法计算原子能级和波函数，其中对交换相关势采用了局域近似。得到自治原子势  $V(r)$  和价电子波函数  $u_l(r)$ （已乘以  $r$ ）。构造角动量为  $l$  的价电子的赝势，

$$V_{ll}^{pt}(r) = \left[ 1 - f\left(\frac{r}{r_{cl}}\right) \right] V(r) + c_l f\left(\frac{r}{r_{cl}}\right). \quad (2.1)$$

其中

$$f(x) = \exp(-x^4).$$

是一截断函数。 $r_{cl}$  是截断半径，约等于  $u_l(r)$  最外面的峰所在的  $r_{ml}$ 。显然，当  $r > r_{cl}$ ， $V_{ll}^{pt}(r)$  收敛于  $V(r)$ ，当  $r \rightarrow 0$ ， $V_{ll}^{pt}(r)$  不再发散，收敛于  $c_l$ 。

调整  $c_l$ ，使得势为  $V_{ll}^{pt}$  的径向薛定谔方程的无节点解  $w_{ll}$  的本征能量  $\epsilon_{ll}$  等于原子的本征能量  $\epsilon_l$ 。

由于  $w_{ll}(r)$  与  $u_l(r)$  在  $r > r_{cl}$  相差一个可乘常数  $r_l$ ，

$$r_l w_{ll}(r) = u_l(r), \quad r > r_{cl}$$

因此修正赝波函数

$$w_{ll}(r) = r_l [w_{ll}(r) + \delta_l g_l(r/r_{cl})]. \quad (2.2)$$

其中

$$g_l(x) = x^{l+1} \exp(-x^4).$$

因子  $\delta_l$  由  $w_{ll}(r)$  的归一化条件确定，

$$r_l^2 \int_0^\infty [w_{ll}(r) + \delta_l g_l(r/r_{cl})]^2 dr = 1. \quad (2.3)$$

再用本征函数  $w_{ll}$  和本征能量  $\epsilon_l$  反演径向薛定谔方程，就得到最终的赝势  $V_{ll}^{pt}$ 。从  $V_{ll}^{pt}$  中减去价电子的赝电荷密度所产生的静电势和交换相关势，就得到核心离子的赝势  $V_{ion,l}^{pt}$ 。显然， $V_{ll}^{pt}$  和  $V_{ion,l}^{pt}$  都是非局域的，与角动量  $l$  有关。

## 三、局域赝势的计算

非局域赝势虽然比较精确，但使用起来很不方便。同时因为晶体赝势是局域的，为了统一起见，我们将采用局域赝势。

假定核心离子的局域赝势  $V_{ion}^{pt}$  近似地等于  $s$  态 ( $l=0$ ) 的非局域离子赝势<sup>[7]</sup>

$$V_{ion}^{pt} = V_{ion,l=0}^{pt}. \quad (3.1)$$

在这个离子势场中，计算价电子的径向薛定谔方程的无节点解。再由计算得到的价电子电荷密度求静电势和交换相关势，叠加到  $V_{ion}^{ps}$  上，构成初始的局域原子势。然后再重复以上步骤，最后达到自洽，得到最终的局域原子势  $V^{ps}$  以及相应的势波函数和本征能量。Si 的局域势的结果也画在图 1 和图 2 上，以作比较。

用以上的方法，我们计算了在局域势作用下各种元素的价电子能量。表 1 列出了用局域势和非局域势计算得到的价电子能量。非局域势的能量就是自治原子计算的能量。

表 1 局域和非局域势的价电子能量(单位 a.u.)

	局 域		非局域	
	s	p	s	p
Na	-0.1073	--	-0.1088	-
Mg	-0.1848	--	-0.1791	-
Al	-0.3003	-0.1062	-0.2890	-0.1066
Si	-0.4140	-0.1386	-0.3988	-0.1558
P	-0.5451	-0.1822	-0.5115	-0.2070
S	-0.6966	-0.2431	-0.6286	-0.2609
Cl	-0.8758	-0.3187	-0.7506	-0.3180
C	-0.6933	-0.1519	-0.4994	-0.1989
Ge	-0.4214	-0.1448	-0.4266	-0.1525
O	-1.4397	-0.3173	-0.8657	-0.3338

由表 1 可见，局域势的能量值与非局域势的有一些差别，但差别不大，说明局域势是可用的。唯一例外是 O 原子，差别较大，说明局域势对 O 可能不适用。

在计算中，用一组高斯函数加上一个误差函数来拟合局域离子势<sup>[7]</sup>，

$$V_{ion}^{ps}(r) = -\frac{z}{r} \operatorname{erf}(r) + \sum_i \nu_i e^{-\alpha_i r^2}. \quad (3.2)$$

单位都是 a.u.. 取 5 个  $\alpha_i$  值：0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0，用最小平方的方法确定系数  $\nu_i$ 。表 2 是各元素拟合离子势的  $\nu_i$  值。

表 2 拟合局域离子势  $V_{ion}^{ps}$  的  $\nu_i$  值(单位 a.u.)

$\alpha_i$	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0	z
Zn	-1.9853	5.0227	12.0932	-25.9322	12.6515	2
Mg	-2.0638	18.8485	-35.6018	29.9627	-9.3959	2
Al	-0.5626	-3.8592	36.6057	-51.3318	21.6624	3
Si	2.2440	-28.5086	89.4993	-89.7697	29.8481	4
P	2.3041	-21.6855	43.9285	-14.1841	-6.5181	5
S	-0.1587	11.4433	-79.0686	146.7744	-74.5314	6
Se	2.0869	-16.0477	12.6296	37.5968	-30.5720	6
C	-3.1772	41.4897	-157.9528	215.5023	-94.2555	4
Ge	2.5246	-33.9165	106.1200	-107.7395	36.7974	4
O	-8.2141	77.8390	-219.2473	221.0080	-70.2956	6

#### 四、屏蔽的杂质微扰势

杂质原子进入半导体后，杂质原子的离子实替代了本底原子的离子实，考虑离子实的势差所引起的微扰势。离子实的势差

$$\Delta V_{\text{ion}} = V_{\text{ion}}^{\text{ps}} - V_{\text{Si,ion}}^{\text{ps}}. \quad (4.1)$$

根据线性响应理论，屏蔽后的微扰势

$$\Delta V(k) = \frac{\Delta V_{\text{ion}}(k)}{\epsilon(k)}. \quad (4.2)$$

其中  $\Delta V(k)$ 、 $\Delta V_{\text{ion}}(k)$  为  $\Delta V(r)$ 、 $\Delta V_{\text{ion}}(r)$  的 Fourier 变换， $\epsilon(k)$  为与波矢有关的介电函数。我们采用 R. Resta 提出的 Thomas-Fermi 介电函数模型<sup>[8]</sup>， $\epsilon(k)$  是对角的，并且只与  $k$  的大小有关，

$$\epsilon(k) = \frac{q^2 + k^2}{[q^2/\epsilon(0)] \sin kR/kR + k^2}. \quad (4.3)$$

其中单位是 a.u.，

$$q = \left(\frac{4k_F}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

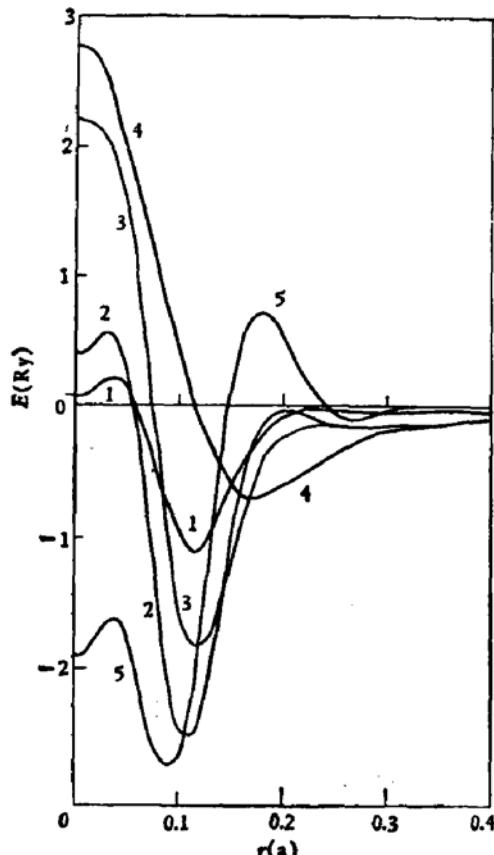


图 1 屏蔽的微扰势  
曲线 1—P, 2—S, 3—Se,  
4—Te, 5—C.

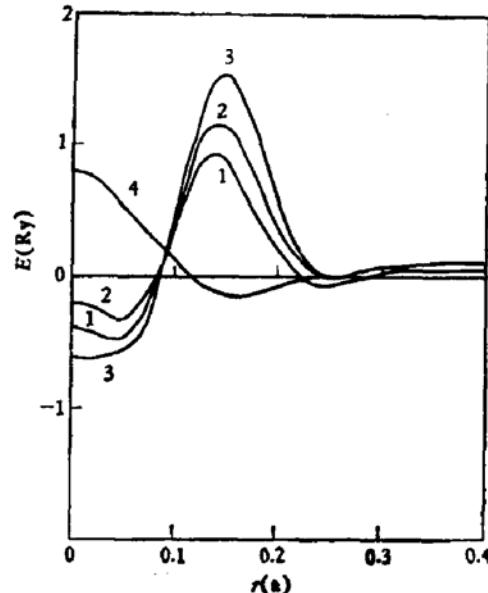


图 2 屏蔽的微扰势  
曲线 1—Al, 2—Zn, 3—Mg,  
4—Ge

$k_F$  是密度相同的自由电子气的 Fermi 波矢,  $\epsilon(0)$  是静介电常数,  $R$  由方程

$$\sinh qR/qR = \epsilon(0)$$

确定。对 Si,

$$q = 1.10, \epsilon(0) = 11.94, R = 4.28$$

利用拟合赝势的公式 (3.2), 则由

$$\Delta V_{\text{ion}}(r) = -\frac{\Delta Z}{r} \operatorname{erf}(r) + \sum_i \Delta \nu_i e^{-\alpha_i r^2} \quad (4.4)$$

可以求得  $\Delta V_{\text{ion}}(k)$  的解析表达式,

$$\Delta V_{\text{ion}}(k) = -\Delta Z \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4}} + \sum_i \Delta \nu_i \left(\frac{\pi}{\alpha_i}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{k^2}{4\alpha_i}}. \quad (4.5)$$

代入 (4.2), 再对  $\Delta V(k)$  作逆 Fourier 变换, 就得到屏蔽的微扰势  $\Delta V(r)$ .

计算了各种元素原子在 Si 中产生的屏蔽微扰势, 分别画在图 1、2 中。由图可见, 在周期表中位于 Si 右边的元素原子产生的微扰势是负的, 左边的元素原子产生的微扰势是正的。位于 Si 上方的元素原子的微扰势是负的, 下方的元素原子微扰势是正的。由于离子的电荷不同, 微扰势中包括了短程势和长程的屏蔽库仑势两部分。

## 五、赝原子轨道集团方法计算深能级

在文 [5] 中已经详细地介绍了赝原子轨道集团方法。它的要点是: 在经验赝势下, 用 4 个高斯轨道拟合每个 Si 原子的价电子轨道。适当地选取高斯轨道的局域参数, 可以得到与实验符合得较好的能带结构。这些高斯轨道称为赝原子轨道, 取作为集团计算的基本函数。将这些基函数按照四面体点群的表示分类, 组成  $A_1$  和  $T_2$  两表示的对称化基函数。设晶体中包括杂质在内的哈密顿量为

$$H = H_0 + \Delta V.$$

其中  $H_0$  是理想晶体的哈密顿量, 由经验赝势组成,  $\Delta V$  是杂质微扰势。以对称化函数为基,薛定谔方程的久期方程为

$$|H_{0,mn} + \Delta V_{mn} - ES_{mn}| = 0. \quad (5.1)$$

其中  $H_{0,mn}$ ,  $\Delta V_{mn}$ ,  $S_{mn}$  分别为哈密顿量矩阵元和重叠积分,  $m$ 、 $n$  是基函数的标号。我们的集团包括 83 个原子, 周围的悬键用相对的杂化键饱和。这集团包含了 30 个  $A_1$  对称化基函数和 66 个  $T_2$  对称化基函数。

用这种方法计算了一重、二重施主和受主态以及等电子杂质的杂质能级和相应的波函数, 其结果列于表 3。同时还列出了杂质能级的实验值, 以作比较。其中“波函数分量”是指杂质态波函数在中心原子波函数和最近邻原子相对杂化键组成的对称化波函数上的分量。设最近邻的四个原子上正对中心原子的杂化键分别为  $b_1, b_2, b_3, b_4$ , 则对  $A_1$  态,

波函数分量是中心原子的  $s$  函数和  $\frac{1}{2}(b_1 + b_2 + b_3 + b_4)$  的分量; 对  $T_2$  态, 是中心原

子的  $p_z$  函数和  $\frac{1}{2}(b_1 + b_2 - b_3 - b_4)$  的分量(三重简并)。

表 3 杂质能级位置和波函数

	杂质	类型	能级位置	实验值	波函数分量
施主	P	A1	$E_c - 0.0267$	0.0453 <sup>[14]</sup>	0.2853—0.2427
	P	T2	$E_c - 0.0579$	0.0336 <sup>[14]</sup>	0.3095—0.3409
	S	A1	$E_c - 0.4448$	0.6133 <sup>[14]</sup> 0.52 <sup>[14]</sup> 0.59 <sup>[14]</sup>	1.1641—1.1451
	S	T2	$E_c - 0.1819$	0.1883 <sup>[14]</sup> 0.18 <sup>[14]</sup>	0.5522—0.6630
	Se	A1	$E_c - 0.1054$		0.6004—0.5475
	Se	T2	$E_c - 0.1852$	0.25 <sup>[14]</sup> 0.52 <sup>[14]</sup>	0.5580—0.6735
	Te	A1	$E_c - 0.0508$		0.1186—0.0862
	Te	T2	$E_c - 0.2100$	0.14 <sup>[14]</sup> 0.37 <sup>[14]</sup>	0.6007—0.7299
受主	Al*	T2	$E_v + 0.0689$	0.0689 <sup>[14]</sup>	0.3316 0.6655
	Mg	T2	$E_v + 0.7854$	0.85 <sup>[14]</sup>	0.1420 0.8379
	Zn	T2	$E_v + 0.6589$	0.55 <sup>[14]</sup> 0.62 <sup>[14]</sup>	0.2404 0.7672
等电子	C	A1	$E_c - 0.0627$		0.6883—0.6582
截断势	S	A1	$E_c - 0.2411$		
	Zn	T2	$E_v + 0.4286$		

\* 由于集团方法难以确定价带顶位置, 我们取价带顶为 Al 杂质能级以下 0.0689eV 处。

由表 3 可见, 每个施主都有两种对称性 A1 和 T2 能级(还有一种 E 对称性能级, 由于它与中心原子波函数无关, 本文没有计算)。在有效质量理论中, 是用谷轨道相互作用来解释 A1、T2 能级的分裂<sup>[14,15]</sup>。由于硅的导带极小在布里渊区的 (100) 方向, 因此一共

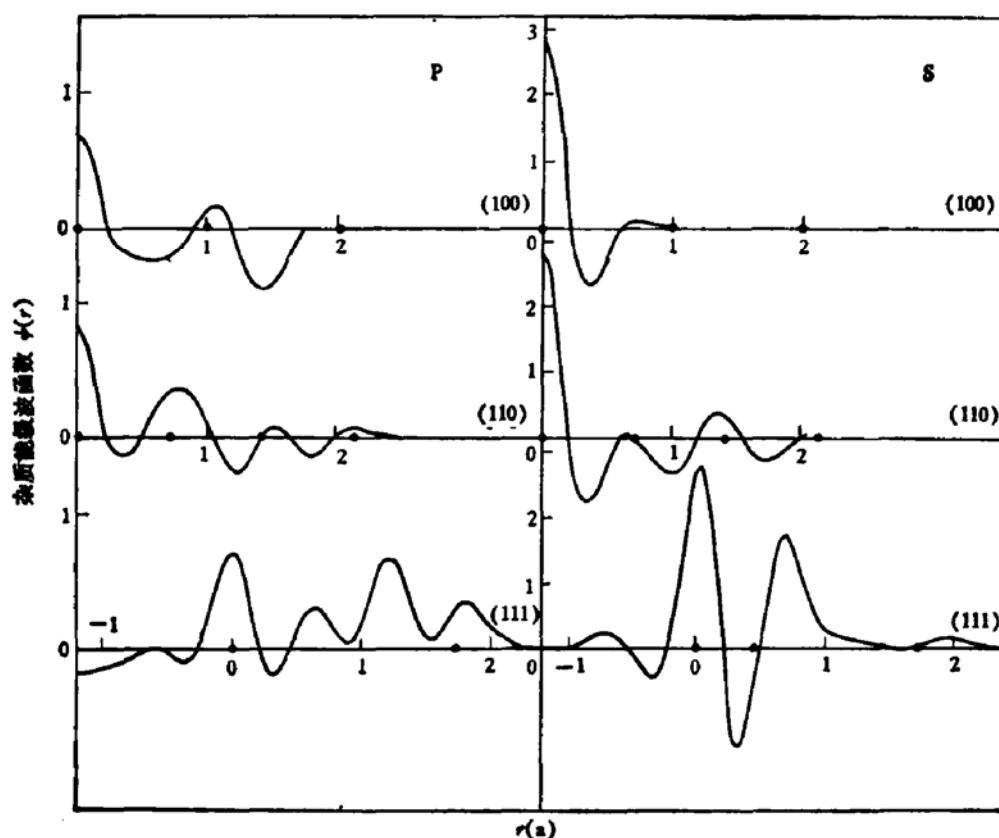


图 3 P 和 S 的 A1 态波函数沿三个对称方向的变化

有6个等价的导带极小。6个简并的有效质量波函数通过微扰势的相互作用使得简并能级分裂为A1、T2和E能级。对二重深施主态，我们的计算得到一些与浅施主态不同的特征。①A1与T2能级之间距离大，例如s， $E(T2) - E(A1) = 306\text{meV}$ 。这是由于深能级波函数已经是局域态，在 $k$ 空间不再局域于导带极小 $k_0$ 附近，因此谷轨道之间的相互作用很强。②对浅施主态，A1态总是比T2态深，这已为实验所证实。但对深能级，S的A1态较深，而Se和Te的T2态较深。原因可以从它们的屏蔽微扰势看出（图1）。Se和Te的屏蔽微扰势 $\Delta V(r)$ 在 $r=0$ 附近区域大于零，结果使A1能级升高。这一结果有待于实验证实。

从波函数的分量可以看出，不论是浅能级或是深能级，不论是A1或T2对称性，施主态波函数都是反键态类型的，二个相对杂化键分量的符号相反。能级越深，波函数分量越大，说明波函数越是局域。图3和图4是P和S的A1、T2施主态波函数沿(100)、(110)和(111)三个方向上的变化情形。由图可见，S的T2态与P的T2态比较相似，而S的A1态与P的A1态有很大差异，在空间很局域，具有明显的深能级的特征。浅施主态的振荡性质可以由有效质量波函数得到解释。

$$\Phi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^6 \alpha_i(r) F_i(\mathbf{r}) \phi_{ki}(\mathbf{r}).$$

$$\alpha_i(A_1) = (1, 1, 1, 1, 1, 1)/\sqrt{6}$$

$$\alpha_i(T_2) = (1, -1, 0, 0, 0, 0)/\sqrt{2}, \dots$$

其中 $F_i(\mathbf{r})$ 是一个在元胞范围内的缓变函数， $\Phi(\mathbf{r})$ 的周期性完全由 $\phi_{ki}(\mathbf{r})$ 决定。

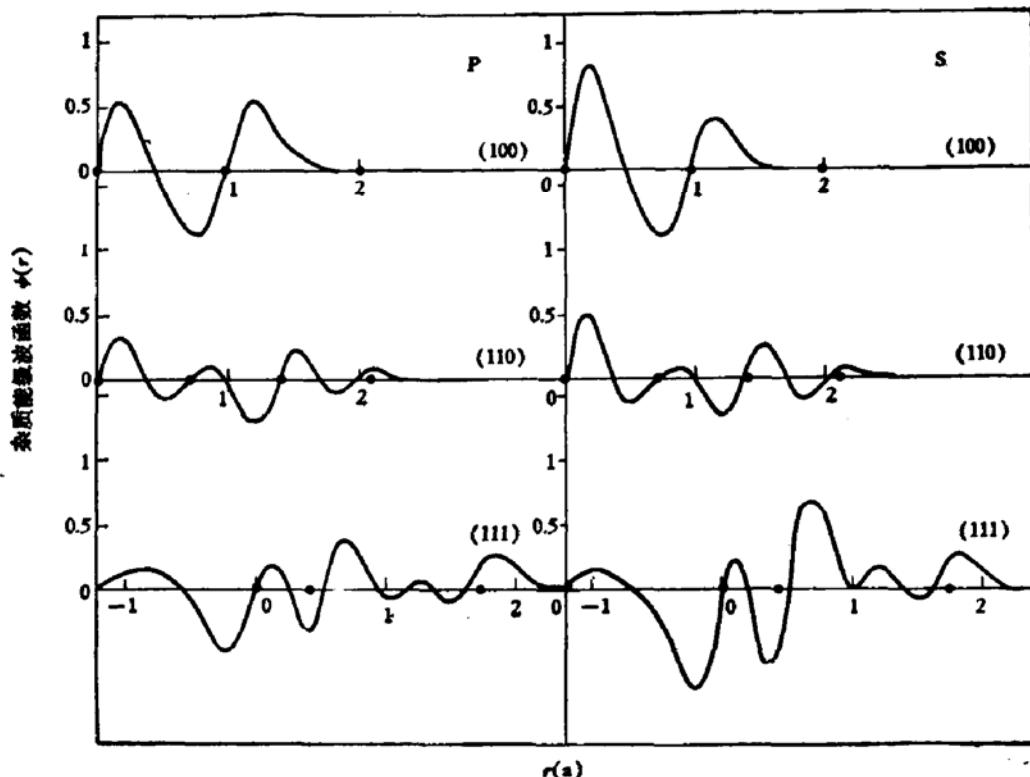


图4 P和S的T2态波函数

由以上的讨论可以看出, Si 中深施主能级的性质是很复杂的, 它可以是由不同的带电态产生的(二重或一重), 也可以是由谷轨道相互作用产生的不同对称性的能级(*A1*、*T2* 或 *E*)。如 S 的 0.18eV 能级可以确定为 *T2* 能级, 而 0.52eV 能级则为 *A1* 能级, 0.37eV 能级可能是一重电离态。

对受主能级, 由表 3 可见, 二重受主能级比一重受主能级深得多(不同于施主能级)。它们的波函数都具有悬键的性质, 能级越深, 越接近于悬键, 类似于空位的 *T2* 波函数<sup>[6]</sup>(中心原子波函数的分量很小)。图 5 是 *Al* 和 *Mg* 的 *T2* 能级波函数沿三个对称方向的变化。由图可见, 它们是很类似的, 这个结论与[17]由自治格林函数方法得到的是一致的。

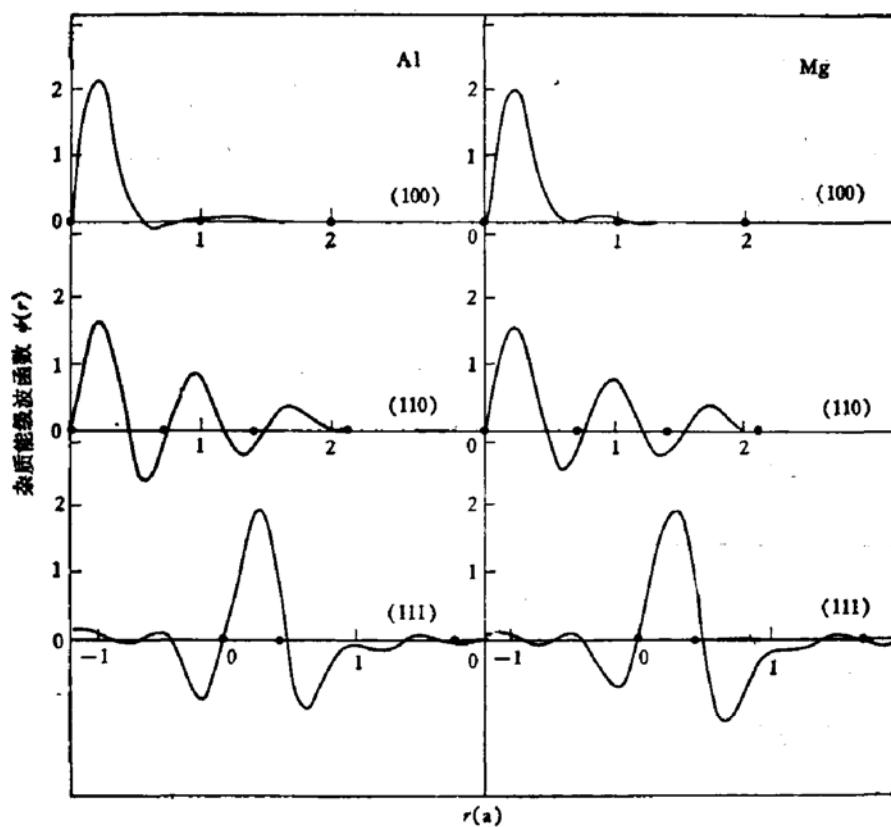


图 5 *Al* 和 *Mg* 的 *T2* 态波函数

对等电子杂质 C 和 Ge 进行了类似的计算。它们的屏蔽微扰势是短程的(见图 1 和图 2), 没有长程的库仑势部分。在计算中发现, Ge 的短程势对能级的影响很小, 不能在禁带中产生杂质能级。这与实验结果<sup>[9]</sup>是一致的。而 C 在禁带中产生一个 *A1* 能级。

我们还计算了长程的屏蔽库仑势尾部对深能级形成的影响。由图 1 或图 2 可见, 当  $r \gtrsim 0.5a$  时, 短程势已经小到可以忽略不计, 只剩下长程的库仑势

$$V(r) = -\frac{Z}{\epsilon_0 r}.$$

对 Zn 和 S 计算了将  $V(r)$  在  $r = 0.5a$  处截断的情形, 得到的能级位置列于表 3 的最后两行。比较截断和不截断  $V(r)$  的两个结果, 可以看到, 虽然当  $r > 0.5a$  时, 长程屏蔽库仑势已经很小,  $V(r) < 0.07R_y$ , 但是这个长程势尾部对深能级形成的作用是不可

忽视的，它使深能级的位置加深了约 0.2eV。因此可以得出结论：深能级是由短程势和长程势两部分共同作用下形成的。[17] 中用自治格林函数方法计算得到的受主 Zn 的能级为  $E_s + 0.12\text{eV}$ ，与实验比较太浅。其原因可能是没有考虑长程势的作用。如果考虑长程势的作用，自治格林函数方法需要建立很大的一组基函数，这是很困难的。因此目前自治格林函数方法只限于计算像空位、等电子杂质等只有短程势的杂质。本文所用的集团方法中，计算长程屏蔽库仑势贡献的公式推导见附录。

## 六、结论和讨论

1. 本文用统一的观点研究了浅能级和深能级。发现它们有区别又有联系，它们之间没有截然的分界。浅能级主要是由长程的屏蔽库仑势产生，而深能级则是由核心短程势和长程库仑势共同作用下产生的。

2. Si 中的浅施主能级由于谷轨道相互作用使能级分裂为  $E$ 、 $T_2$  和  $A_1$  能级。深施主能级也有类似的现象，但能级分裂的能量较大，能级的次序有可能颠倒。浅施主能级和深施主能级的波函数都是反键态性质，结构上（振荡周期和振幅）是相似的。但能级越深，波函数越局域。

3. Si 中的受主能级都是  $T_2$  对称性的。能级位置对微扰势大小比施主态更为敏感，因此二重受主态在禁带中能级位置较深。浅受主态和深受主态的波函数都是悬键态性质，在结构上是相似的（与空位波函数也是相似的）。

4. 由于计算机的限制，我们的集团不是取得很大（第 5 层、83 个原子），微扰势矩阵元只计算到第 3 层、17 个原子。再加上微扰势不是通过自治方法求得的，因此计算得到的杂质能级的绝对位置与实验值还是有一定差距的。但是集团方法是在实空间中进行计算，具有其它方法所没有的优点，对于微扰势、杂质能级和波函数，能得到一个清晰的概念。

## 附录 长程屏蔽库仑势贡献的计算

设杂质的微扰势为

$$\Delta H = p(r)$$

$f_i(\alpha_i, \mathbf{R}_n), f_j(\alpha_j, \mathbf{R}_m)$  分别为位于  $\mathbf{R}_n, \mathbf{R}_m$  的  $i$  类、 $j$  类原子波函数，则微扰势的矩阵元<sup>[5]</sup>

$$\begin{aligned} & \langle f_i(\alpha_i, \mathbf{R}_n) | p(r) | f_j(\alpha_j, \mathbf{R}_m) \rangle \\ &= c_i(\alpha_i) c_j(\alpha_j) \left( \frac{1}{2\alpha_i} \frac{\partial}{\partial R_n} \right) \left( \frac{1}{2\alpha_j} \frac{\partial}{\partial R_m} \right) \frac{2\pi}{|\alpha_i \mathbf{R}_n + \alpha_j \mathbf{R}_m|} e^{-\alpha_i R_n^2 - \alpha_j R_m^2} \\ & \quad \cdot \int r p(r) e^{-(\alpha_i + \alpha_j)r^2} \sin[2(\alpha_i + \alpha_j)r R_c] dr. \end{aligned}$$

其中符号的意义见[5]。

当  $r$  超过一定范围后 ( $\gtrsim 0.5a$ )，微扰势主要是长程屏蔽库仑势

$$P(r) = -\frac{Z}{\epsilon_0 r}$$

其中  $Z$  是杂质离子电荷与本底离子电荷之差。 $r, p(r)$  的单位都是 a.u.。这部分势对微扰势矩阵元的贡献可以通过计算

$$\lambda = \int_{r_0}^{\infty} r \left( -\frac{Z}{\epsilon_0 r} \right) e^{-\alpha r^2} \sin \beta r dr$$

得到, 其中  $\alpha = \alpha_i + \alpha_s$ ,  $\beta = 2(\alpha_i + \alpha_s)R_c$

$$\begin{aligned} \lambda &= -\frac{Z}{\epsilon_0} \int_{r_0}^{\infty} e^{-\alpha r^2} \left[ \frac{e^{\beta r} - e^{-\beta r}}{2} \right] dr \\ &= -\frac{Z}{2\epsilon_0} \left[ \int_{r_0}^{\infty} e^{-\alpha r^2 + \beta r} dr - \int_{r_0}^{\infty} e^{-\alpha r^2 - \beta r} dr \right] \\ &= -\frac{Z}{2\epsilon_0} e^{\frac{\beta^2}{4\alpha}} \left[ \int_{r_0}^{\infty} e^{-\alpha(r - \frac{\beta}{2\alpha})^2} dr - \int_{r_0}^{\infty} e^{-\alpha(r + \frac{\beta}{2\alpha})^2} dr \right] \\ &= -\frac{Z}{4\epsilon_0} e^{\frac{\beta^2}{4\alpha}} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \left\{ \operatorname{erf} \left[ \sqrt{\alpha} \left| r_0 - \frac{\beta}{2\alpha} \right| \right] \right. \\ &\quad \left. + \operatorname{erf} \left[ \sqrt{\alpha} \left( r_0 + \frac{\beta}{2\alpha} \right) \right] \right\} \end{aligned}$$

其中括号中第一项前的正负号取决于  $(r_0 - \frac{\beta}{2\alpha})$  的符号, 如果  $(r_0 - \frac{\beta}{2\alpha}) > 0$ , 则取负号, 否则取正号。

### 参 考 文 献

- [1] G. A. Baraff and M. Schlüter, *Phys. Rev. Lett.*, **41**, 892 (1978).
- [2] J. Bernhole, N. O. Lipari and S. T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.*, **41**, 895 (1978).
- [3] M. L. Cohen and V. Heine, *Solid State Phys.*, **24**, 38 (1970).
- [4] S. T. Pantelides, *Rev. Mod. Phys.*, **50**, 797 (1978).
- [5] 夏建白, 半导体学报, **4**, 1 (1983).
- [6] D. R. Hamann, M. Schlüter and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, **43**, 1494 (1979).
- [7] G. B. Bachelet, G. A. Baraff and M. Schlüter, *Phys. Rev.*, **B24**, 915 (1981).
- [8] R. Resta, *Phys. Rev.*, **B16**, 2717 (1977).
- [9] A. Baldereschi, *J. Luminescence*, **7**, 79 (1973).
- [10] R. L. Aggarwal and A. K. Ramdas, *Phys. Rev.*, **140**, A1246 (1965).
- [11] C. T. Sah et al., *Solid State Commun.*, **9**, 917 (1971).
- [12] A. G. Milnes, Deep impurities in semiconductors, p. 14 (1973).
- [13] W. Jantsch et al., *Phys. Rev.*, **B25**, 5515 (1982).
- [14] A. Baldereschi, *Phys. Rev.*, **B1**, 4673 (1970).
- [15] T. H. Ning and C. T. Sah, *Phys. Rev.*, **B4**, 3468 (1971).
- [16] J. Bernhole and S. T. Pantelides, *Phys. Rev.*, **B15**, 4935 (1977).
- [17] J. Bernhole, S. T. Pantelides et al., *Solid State Commun.*, **37**, 705 (1981).

## Deep Impurity Levels in Silicon

Xia Jianbai

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

### Abstract

Starting with the local pseudopotentials of atoms, the screened perturbation potentials produced by the substitutional impurities in silicon are obtained by use of the linear response theory. Then the deep levels and their wave functions are calculated by the cluster method of pseudoatomic orbitals. It is found that the formation of the deep levels is a combined effect of short-and long-range potentials. The deep donor states also have intervalley orbitals splitting, but the splitting energies are higher than those of shallow donor states. The levels of double ionized acceptors are much deeper than those of single ionized acceptors. The wave functions of the donor states are all of anti-bonding types, while those of the acceptor states are all of dangling bonding types. The isoelectronic impurities can hardly produce deep levels. The calculated positions of the deep levels are compared with the experimental results.