arXiv:2301.00598v1 [cond-mat.mtrl-sci] 2 Jan 2023

具有优异热电性能的双半赫斯勒合金 X_2Ni_2InSb（X=锆/铪）：不同结构相的作用

Bhawna Sahni 和 Aftab Alam*

印度孟买波瓦伊印度理工学院孟买分校物理系，邮编 *400 076*，印度

电子邮箱：aftab@phy.iitb.ac.in

摘要

双半赫斯勒合金是一类新型化合物，可视为两种单一半赫斯勒化合物的转变形式，其性质的调控灵活性更高。本文采用第一性原理计算，详细研究了两种双半赫斯勒（HH）合金 X_2Ni_2InSb（X=Hf/Zr）的热电性质。这些合金具有丰富的相图，在不同温度范围内可能形成四方相、立方相和固溶相。因此，我们对所有这些相的热电性质进行了比较研究。与两种化合物中的无序相相比，有序相表现出相当有利的电子输运性质。双半赫斯勒合金的晶格热导率低于其三元对应物，使其成为极具潜力的热电应用材料。采用杂化泛函计算得到的 Hf_2Ni_2InSb 和 Zr_2Ni_2InSb 有序相模拟带隙分别为 0.24–0.4 eV 和 0.17–0.59 eV，而无序相的带隙为 0.05–0.06 eV。四方相中，Hf_2Ni_2InSb 的 ZT值相当高，达到 ~ 2.19；对于 n型导电，高温下 Zr_2Ni_2InSb 的 ZT值则达到 2.46。ZT值

p型导电下的 ZT值也颇具潜力（铪基和锆基化合物分别为 $\sim$ 1.35 和 $\sim$ 2.19）。在这两种化合物中，电子输运（塞贝克系数和电导率）对高 ZT值起主导作用。鉴于其出色的热电性能，我们建议实验研究人员立即着手合成这些新型候选材料，并对我们的研究结果进行交叉验证。

关键词

双半赫斯勒合金、热电、第一性原理计算、载流子弛豫时间、电子与热输运

引言

能够将废热转化为电能的热电技术，已被证明在提供可再生能源解决方案方面极为有用。由于一次能源中的大部分能量都会以废热的形式损失，潜在的热电材料可通过回收这些废热发挥作用。决定热电优值（ZT）的输运性质——塞贝克系数（S）、电导率（σ）和热导率（κ）——彼此密切相关，因此寻找具有最佳 ZT 的新型材料颇具挑战性。尽管文献中已报道了多种材料，[1–9]寻找更高效的新型材料仍在继续。

半赫斯勒（HH）合金因具有良好的热稳定性、易于调控的带隙以及良好的力学性质等诸多有趣特性，已成为前景广阔的热电材料。[10–14] 根据价电子数（VEC），可以对其进行分类。18价电子半赫斯勒合金因成键态完全占据、反键态为空而具有很高的稳定性。相比之下，17和19价电子半赫斯勒合金由于存在部分占据态而不稳定。然而，将17价电子半赫斯勒合金与19价电子半赫斯勒合金混合，可以形成18价电子双半赫斯勒合金。这些双半

赫斯勒合金的晶格热导率（κ_L）远低于其三元对应材料，这是因为其声子群速度较小且存在无序散射。除了 κ_L之外，如果能够使这些双半赫斯勒合金的电子输运性质优于相应的三元体系，那么它们在热电应用方面将极具前景。这正是本研究的动机之一。

Anand 等人[15] 探索了大量此前未曾研究的双半赫斯勒合金，并预测其中许多具有稳定性。双半赫斯勒化合物的通式为 $X_2YY'Z_2$ ，其中 Y 和 Y′ 并非等价元素，X 是过渡金属，Z 是主族元素。例如，TiNiSb 和 TiFeSb 等名义净价（NV）$\neq 0$ 体系，是四元双半赫斯勒化合物 $Ti_2FeNiSb_2$的两种三元组分。TiFeSb、TiCoSb 和 TiNiSb 这些成员的净价（NV $=$ 分别为 -1、0 和 1。Anand 等人[15] 表明， κ_L 双半赫斯勒化合物 $Ti_2FeNiSb_2$的热导率比其对应的（NV $= 0$）三元对应材料 TiCoSb（平均原子质量相同）低 3 倍，且这一差异在室温下尤为明显。也有一些研究报道了掺杂对这些双半赫斯勒化合物的影响。例如，Liu 等人[16] 表明，通过用铪替代钛并调节 Fe/Ni 比，$TiFe_{0.5}Ni_{0.5}Sb$ 的 p型和 n型导电均可获得较高的优值。Wang 等人指出，p型双半赫斯勒化合物 $Ti_{2-y}Hf_yFeNiSb_{2-x}Sn_x$ 因热导率极低且功率因子较高，热电性能得到提升。[17]近期，Hasan 等人[18] 发现，与未掺杂的 $Ti_2FeNiSb_2$相比，$Ti_2FeNiSb_{1.8}Sn_{0.2}$ 的优值有所提高。

鉴于三元半赫斯勒化合物 ZrNiSn[10,11,19] 和 HfNiSn[11,20] 的热电性能已得到广泛研究，我们选择研究其对应的（NV=0）双半赫斯勒化合物 Zr_2Ni_2InSb 和 Hf_2Ni_2InSb。Anand 等人[15] 从理论上研究了这些化合物在开放量子材料数据库（OQMD）报道的四方相（I-42d）结构中的格吕奈森参数和热导率。然而，实验报道这两种化合物在特定加工条件下制备后，会以含有少量杂质的立方相（$F\bar{4}3m$

(#216))结构结晶。[21,22]

在本文中，我们采用第一性原理计算研究双半赫斯勒化合物 Zr_2Ni_2InSb 和 Hf_2Ni_2InSb 的电子、声子和热电性质。不同于以往的研究，我们模拟了这些化合物在三种相关相中的上述性质，即立方相、四方相以及固溶相。根据合成条件和温度的不同，这三种相都有可能实现：低温（T）下为有序相，而在高温范围内则为无序相。有序结构可能比固溶相表现出更高的载流子迁移率。[23] 因此，具有较低晶格热导率（κ_L）的有序结构有望成为更优异的热电材料。为了准确估算带隙，我们采用了 HSE06泛函；对于 Zr_2Ni_2InSb，其立方相和四方相的带隙分别为 0.17 eV（0.59 eV），而 Hf_2Ni_2InSb 的相应带隙为 0.24 eV（0.4 eV）。相应的固溶相中，基于 Zr 和 Hf 的双半赫斯勒合金分别表现出 0.05 eV 和 0.06 eV 的窄带隙。正如预期，双半赫斯勒合金的模拟 κ_L 小于其三元对应材料（ZrNiSn 和 HfNiSn）。然而，这些 κ_L 并没有小到足以带来有前景的热电性质。有趣的是，我们发现这些双半赫斯勒合金具有极高的电子输运性能（塞贝克系数 S、 σ 和功率因子），这实际上使其成为很有潜力的热电应用材料。研究发现，在高温下，有序相在热电性能方面几乎同样具有竞争力，其优值（ZT）最高可达 2.46。对单一化合物的不同结构相进行这种比较研究，对于理解不同温度范围内电子和声子激发的性质极其重要且十分有用。

计算细节

我们在密度泛函理论（DFT）框架下使用 Vienna Ab-initio Simulation Package（VASP）[25,26,,27]，采用投影缀加波基组[28] 以及 Perdew–、Burke–和Ernzerhof提出的广义梯度近似交换-相关泛函（PBE）。[29] 为准确估算带隙，我们进行了包含自旋轨道

耦合（SOC）的HSE 10^{-6} 计算。平面波能量截断设为500 eV。布里渊区采用以 Γ为中心的 k网格进行采样。对于所有化合物，PBE 计算采用 K网格，其中 $10 \times 10 \times 10$ 用于离子弛豫，$20 \times 20 \times 20$ 用于自洽场解。使用共轭梯度算法对所有结构的晶胞体积、形状和原子位置进行充分弛豫，直至能量（力）收敛至 10^{-6} eV（0.001 eV/ $^{\circ}$A）。为准确计算电子态密度，采用了带有 Blochl 修正的四面体法。

采用密度泛函微扰理论（DFPT）结合 Phonopy[31] 计算相关声子性质。使用合金理论自动化工具包（ATAT）[32] 生成特殊准随机结构，以模拟这些化合物的无序相。使用第一性原理散射与输运（AMSET）[33] 代码计算电子输运性质；该代码采用可变载流子弛豫时间，在求解玻尔兹曼输运方程的同时评估输运分布函数。使用 Debye-Callaway（DC）模型[43] 计算晶格热导率。关于该模型的更多细节见补充信息。

结果与讨论

表 1 显示了 $Hf\bar{4}3Ni\bar{4}2InSb$ 和 Zr_2Ni_2InSb 的立方相（F_2m）、四方相（I_2d）及 SQS 结构（P1）的优化晶格常数和相对能量。采用立方相的常规晶胞，模拟了 In 和 Sb 位点占据不同的六种构型；其中能量最稳定的构型在本文中列出。

开放量子材料数据库（OQMD）的理论预测表明，这些化合物的四方结构是稳定的。在高温下，这类化合物通常不可避免地会形成固溶相（此处以 SQS 结构表示）。因此，亟需对这三种相进行比较研究，以便深入分析

表 1：Hf_2Ni_2InSb 和 Zr_2Ni_2InSb 的立方相、四方相及 SQS 结构的理论优化晶格常数和相对能量

化合物	晶体结构	优化晶格常数（ Å)	△E (meV/原子)
铪$_2$镍$_2$InSb	立方相	a=b=c=6.11	8.0
	四方相	a=b=6.11，c=12.24	0.0
	SQS	a=6.09，b=6.12，c=5.94	62.0
锆$_2$镍$_2$InSb	立方相	a=b=c= 6.15	6.0
	四方相	a=b=6.14，c=12.31	0.0
	SQS	a=b=6.18，c=6.12	134.0

这些合金在不同温度范围内的热电性质。有趣的是，两种有序相之间的能量差很小（基于铪的合金为 8 meV，基于锆的双半赫斯勒合金为 6 meV），而与能量较低的四方相相比，SQS 相的能量则高得多（60–130 meV）。

如表1所示，由于存在无序，SQS结构偏离了立方相。图1展示了理论优化后的铪$_2$镍$_2$InSb（上）和锆$_2$镍$_2$InSb（下）的立方相、四方相和SQS结构。立方结构与四方结构中有几种键长相同，即 $d_{Hf\text{-}In} = d_{Hf\text{-}Sb} = 3.05$ °A、$d_{In\text{-}Ni} = 2.68$ °A、$d_{Sb\text{-}Ni} = 2.61$ °A（铪$_2$镍$_2$InSb 中）以及 $d_{Zr\text{-}In} = d_{Zr\text{-}Sb} = 3.07$ °A、$d_{In\text{-}Ni} = 2.69$ °A、$d_{Sb\text{-}Ni} = 2.63$ °A（锆$_2$镍$_2$InSb 中），而立方结构和四方结构中的 $d_{Hf\text{-}Ni}$ 键长分别为 2.61 °A 和 2.64 °A。锆$_2$镍$_2$InSb 中的情况相同，分别为 2.63 和 2.66 °A。在SQS结构中，由于随机性，键长变化很大，范围为 2.6 至 6.04 °A。

电子结构

图 2(a) 和 (b) 分别展示了立方相铪$_2$镍$_2$InSb 和锆$_2$镍$_2$InSb 的原子投影能带结构。对于铪$_2$镍$_2$InSb，导带主要由铪和镍原子贡献，而价带边主要由铟和锑原子构成。多重能谷有利于化合物的热电性能，因为这会带来较大的能带简并。第二导带底（CBM-2）和第三导带底（CBM-3）分别位于能量差为 0.03 和 0.05 eV 的位置（同样由铪和

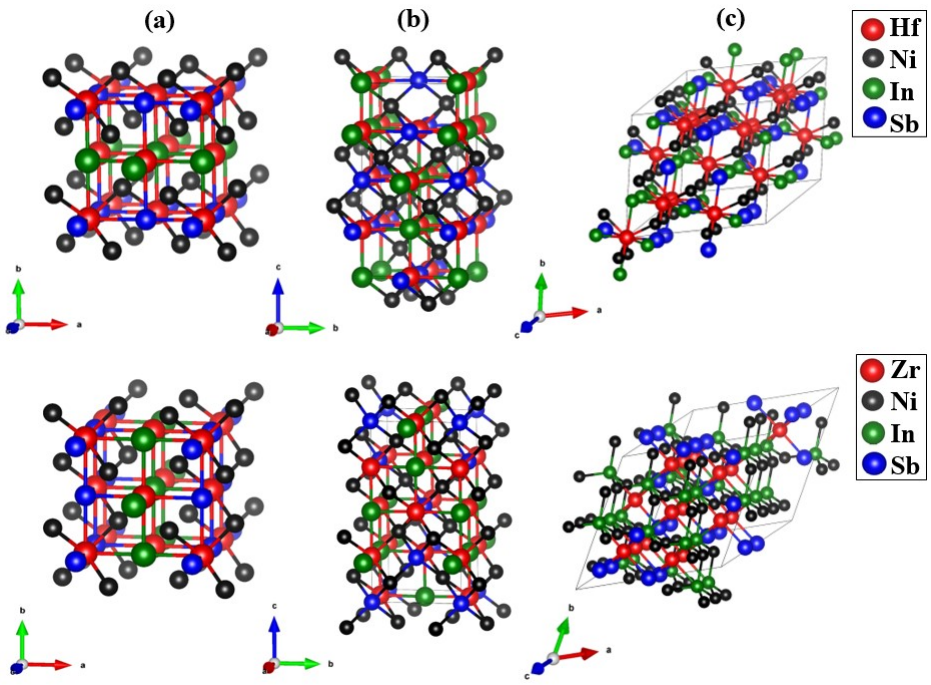

图1：理论优化后的 Hf_2镍$_2$铟InSb（上）和锆$_2$镍$_2$铟InSb（下）的晶体结构：(a) 立方相，(b) 四方相，(c) 特殊准随机结构相。

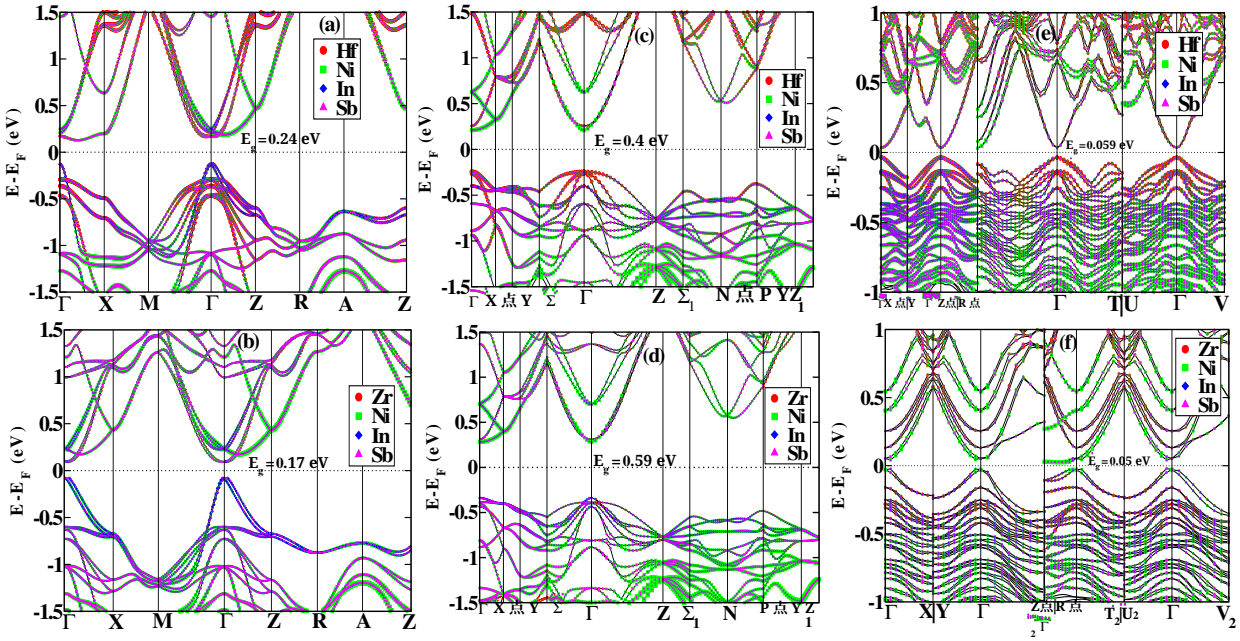

图2：铪基和锆基双半赫斯勒合金的原子/轨道投影电子能带结构：(a,b) 立方相，(c,d) 四方相，以及 (e,f) 无序特殊准随机结构。

镍原子贡献）。对于锆$_2$镍$_2$InSb，导带主要由镍原子贡献，而价带则主要由铟原子贡献。第二导带底（CBM-2）位于能量差为 0.08 eV 的位置。这表明

这些化合物的立方相具有较大的导带简并度。使用 HSE-SOC泛函计算得到的铪基和锆基化合物带隙分别为 0.24 eV 和 0.17 eV。前者（后者）是间接（直接）带隙半导体。由于锑是重元素，自旋轨道耦合发挥着关键作用，使带隙相较于未考虑自旋轨道耦合时有所减小。

图2(c)和(d)分别展示了铪$_2$镍$_2$InSb 和锆$_2$镍$_2$InSb 在四方相下的能带结构。两者均为直接带隙半导体，带隙分别为 0.4 eV 和 0.59 eV。对于铪$_2$镍$_2$InSb，价带边主要由铪原子和 Ni 原子贡献，而导带边则主要由 Ni 原子贡献。对于锆$_2$镍$_2$InSb，价带边附近的主要贡献来自铟原子和 Ni 原子，而导带边则主要由 Ni 构成。图2(e)和(f)分别展示了铪基和锆基化合物无序相的能带结构。铪$_2$镍$_2$InSb 和锆$_2$镍$_2$InSb 的 HSE-SOC 带隙分别为 0.06 eV 和 0.05 eV。价带边附近的主要贡献来自铪原子，而导带边附近则是铪原子和镍原子的混合贡献。锆$_2$镍$_2$InSb 的贡献情况与之相似，只是铪被锆取代。

与无序SQS结构相比，有序结构具有更大的带隙，这有助于抑制双极效应[36]，从而改善电子输运性质。有序四方相具有最大的带隙和平坦的价带，因此态密度有效质量较高，p型热电势也更大。相比之下，有序立方相的导带较为平坦，并在能量差极小的情况下呈现多能谷。这表明有序立方相具有更好的n型热电势。所有热电性质均采用PBE能带结构计算，带隙则根据HSE-SOC泛函评估并进行剪刀修正。

电子输运

大多数热电材料的输运参数都强烈依赖于载流子弛豫时间（τ）。以往的大多数模拟均基于恒定弛豫时间近似（CRTA），[37,38] 这是一种非常粗略的近似。 τ 由多种散射机制决定，例如声学散射、光学散射、杂质和缺陷散射，以及极性晶格中的电极化。在本研究中，我们使用第一性原理散射与输运（AMSET）估算了电子和空穴输运的弛豫时间。[33] AMSET是一种数值代码，可在第一性原理框架内计算载流子弛豫时间和输运性质。我们的热电计算考虑了四种散射机制，即声学形变势（ADP）、电离杂质散射（IMP）、极性光学声子散射（POP）和压电散射（PIE）。我们还纳入了高浓度下自由载流子引起的电荷载流子屏蔽效应。这些机制的详情见补充信息（SI）。

补充信息中的图 8 和图 9 分别展示了铪$_2$镍$_2$InSb 和锆$_2$镍$_2$InSb（立方相）的弛豫时间（τ）。可以看出， τ 强烈依赖于载流子浓度（n）和温度（T）。对于铪$_2$镍$_2$InSb，在 900 K 的高温下，随着载流子浓度增加， τ 的空穴弛豫时间在 25–21 fs 之间变化，电子弛豫时间在 35–20 fs 之间变化。对于锆$_2$镍$_2$InSb，在 900 K 时， τ 的空穴弛豫时间在 26–22 fs 之间变化，电子弛豫时间在 37–22 fs 之间变化。

两种化合物在四方相中的弛豫时间（τ）分别如图 10 和图 11 所示。对于 Hf_2Ni_2 InSb，在 900 K 时， τ 对空穴而言介于 18–17 fs 之间，对电子而言介于 40–19 fs 之间。对于 Zr_2Ni_2InSb，在 900 K 时， τ 对空穴而言介于 18–20 fs 之间，对电子而言介于 30–20 fs 之间。因此，对于给定化合物，从一个相转变到另一个相时， τ 的数量级变化不大。对于 SQS 结构，我们预计 τ相近或相对较低。图 3 比较了载流子浓度固定为 1×10^{21} 时，铪基和锆基化合物在不同相中的电子输运性质随 T 的变化

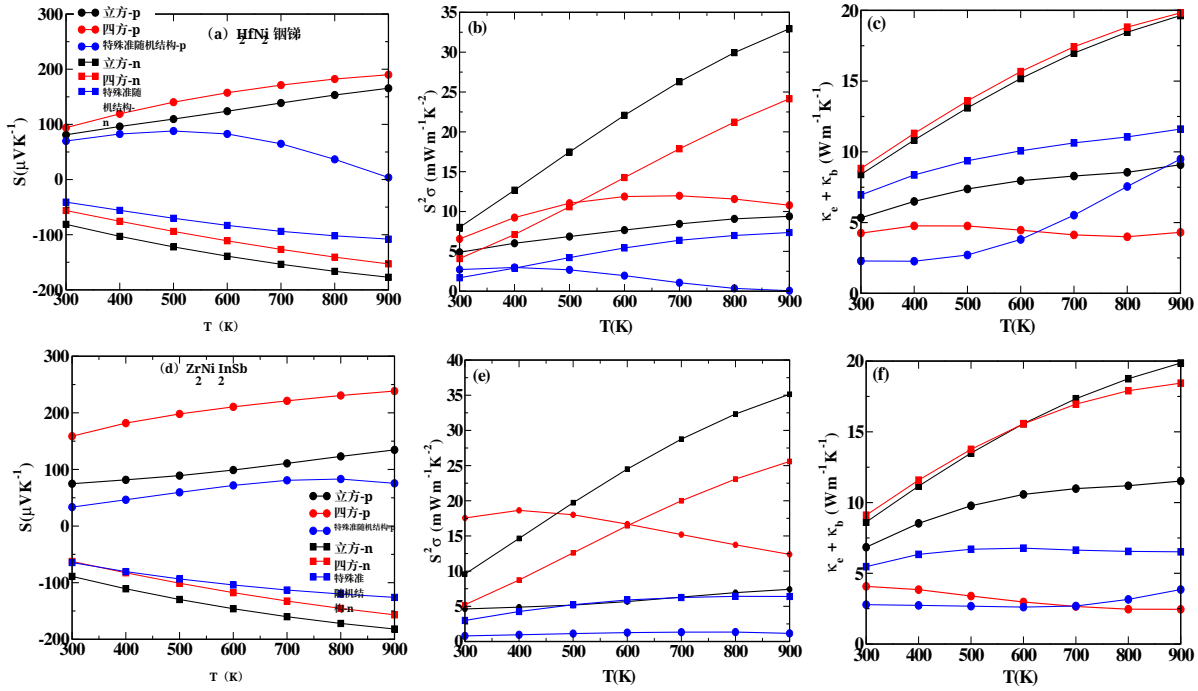

图 3：在固定载流子浓度 1×10^{21} cm^{-3} 下，Hf_2Ni_2InSb 和 Zr_2Ni_2InSb 的立方相（黑线）、四方相（红线）和特殊准随机结构（蓝线）中，p型（圆形）和 n型（方形）传导的 (a,d) 塞贝克系数(S)、(b,e) 功率因子 ($S^2\sigma$) 和 (c,f) 电子热导率 ($\kappa_e+\kappa_b$) 的温度依赖性。

cm^{-3}。载流子浓度的选择依据此前关于锆基双半赫斯勒合金的一项实验报告。[22] 有序结构的电子性质优于 SQS 结构。此外，正如电子能带结构拓扑所预示的，四方结构的 p型热电势较大，而对于立方相，两种化合物的 n型热电势最具潜力（见图 3(a,d)）。因此，在较大的 T 范围内，p型四方相和 n型立方相的功率因子最大（见图 3(b,e)）。图 3(c,f) 显示了两种化合物的热导率（$\kappa_e+\kappa_b$）随 T 的变化，其中 κ_b 为双极热导率。SQS 结构的（$\kappa_e+\kappa_b$）值在较高 T 下（约 500–600 K）有所上升，这是因为 κ的双极分量所致。这也是 SQS 结构的塞贝克系数在较高 T 下略有下降的原因。对于 n型，有序相表现出较大且相近的电子热导率。

这些双　　半赫斯勒化合物展现出良好的电子输运性质

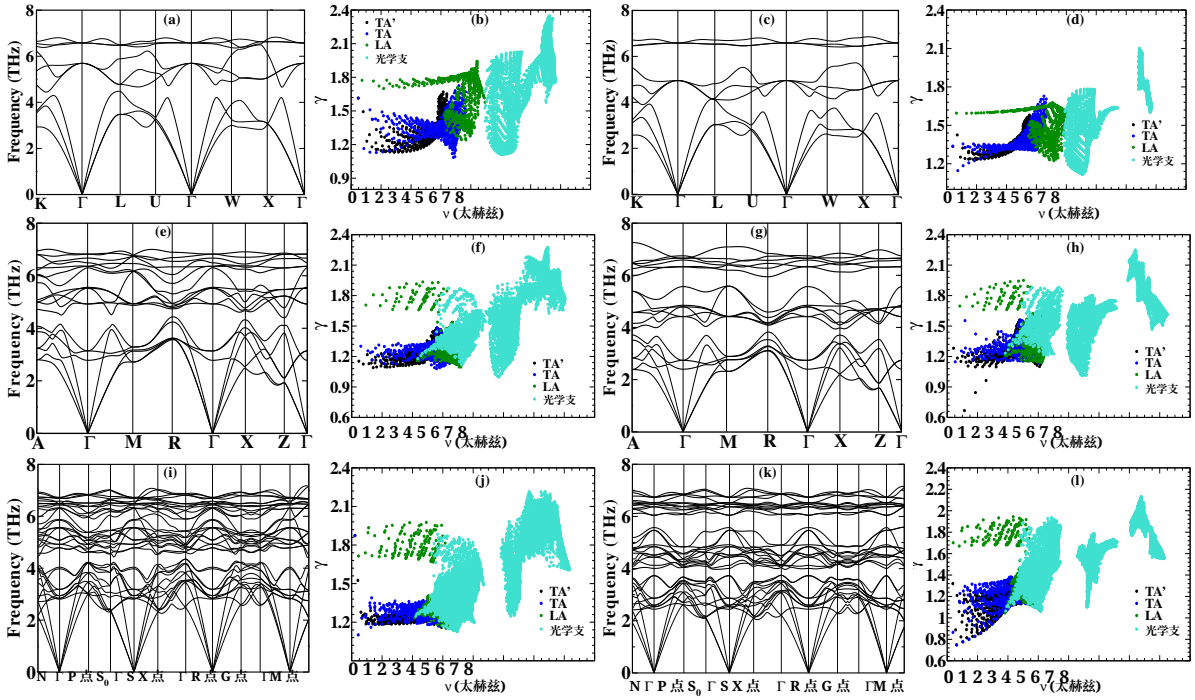

图4：三元化合物 (a,b) HfNiSn 和 (c,d) ZrNiSn 的声子色散与模态格吕奈森参数；立方双半赫斯勒 (e,f) Hf_2Ni_2InSb 和 (g,h) Zr_2Ni_2InSb；以及四方双半赫斯勒 (i,j) Hf_2Ni_2InSb 和 (k,l) Zr_2Ni_2InSb。

（功率因子较大），这归因于其有利的能带特征，例如四方相中的平带以及立方相中的高能带简并。因此，目前这些化合物的表现可与此前报道的热电性能优异的材料相媲美，甚至更胜一筹。例如，$ZrCoBi_{0.65}Sb_{0.15}Sn_{0.20}$ 在约 970 K 时的 ZT值为 1.42。[39] 该化合物的功率因子约为 3.8 $mWm^{-1}K^{-2}$。另一种颇具前景的 p型半赫斯勒化合物 $FeNb_{0.8}Ti_{0.2}Sb$ 的 ZT 值为 1.1 （约 970 K 时），[40] 相应的功率因子为 5.3 $mWm^{-1}K^{-2}$。对于 n 型半赫斯勒化合物，$Ti_{0.5}Zr_{0.25}Hf_{0.25}NiSn_{0.998}Sb_{0.002}$ 的 ZT值为 1.5（700 K 时），[41] 功率因子为 6.2 $mWm^{-1}K^{-2}$。$Hf_{0.6}Zr_{0.4}NiSn_{0.995}Sb_{0.005}$是另一种具有良好前景的体系，其 ZT值为 1.2（900 K 时），[42] 功率因子为 4.7 $mWm^{-1}K^{-2}$。在双半赫斯勒家族中，$Ti_4Fe_2Ni_2Sb_4$（固溶体）的 p型和 n型导电的 ZT值分别为 0.5 和 0.4，在约 900 K 时，[16] 相应的功率因子分别约为 1.7 和 1.2 $mWm^{-1}K^{-2}$ 。在相同温度下，该化合物的有序结构在 p型和 n型导电时的 ZT值分别为 1.5 和 0.5。[23] 该

相应的理论计算功率因子值约为 7 $mWm^{-1}K^{-2}$ 和 4 $mWm^{-1}K^{-2}$。在相近的温度范围内，Hf_2Ni_2InSb 和 Zr_2Ni_2InSb（见图 3）表现出高得多的功率因子值。对于 p 型和 n 型立方相（四方相）结构，Hf_2Ni_2InSb 的功率因子值分别为 9.2（10.7）$mWm^{-1}K^{-2}$ 和 32（24）$mWm^{-1}K^{-2}$；而 Zr_2Ni_2InSb 对应的 p 型和 n 型立方相（四方相）结构的功率因子值分别为 7.4（12）$mWm^{-1}K^{-2}$ 和 35（25.4）$mWm^{-1}K^{-2}$。无序（SQS）相也表现出相当或更高的功率因子值（基于铪的合金为 7.3 $mWm^{-1}K^{-2}$，基于锆的合金为 6.4 $mWm^{-1}K^{-2}$）。

声子输运

为进行比较，我们不仅计算了本文双半赫斯勒合金的声子性质（特别是晶格热导率的数量级，κ_L），也计算了它们的三元对应物 ZrNiSn 和 HfNiSn（具有相同的价电子浓度），这些材料在文献中已有大量研究，并据报道结晶为 $F\bar{4}3m$（♯216）结构。[10,11,19] 图 4(a,c)、4(e,g) 和 4(i,k) 分别展示了三元合金（HfNiSn、ZrNiSn）、立方双半赫斯勒合金（Hf_2Ni_2InSb、Zr_2Ni_2InSb）和四方双半赫斯勒合金（Hf_2Ni_2InSb、Zr_2Ni_2InSb）的声子色散。三元相、立方相和四方相的原胞分别含有 3、6 和 12 个原子，因此分别产生 9、18 和 36 条声子支。其中最低的 3 条为声学支，其余为光学支。声学支进一步分为一条纵向声学支（LA）和两条横向声学支（TA、TA′）。每种声学模式的速度（γ）由 Γ点处相应振动能带的斜率计算得出。在合理近似下，可根据给定振动模对应的最高频率估算德拜温度（θ）。除了 ν 和 θ之外，κ_L 的德拜-卡拉威模型还需要其他一些参数，包括 HfNiSn、立方相 Hf_2Ni_2InSb 和四方相 Hf_2Ni_2InSb 的格吕奈森参数。锆基化合物对应的数据见图 4(d)、4(h) 和 4(l)。各参数的模拟值，包括声子群速度（ν_i）、德拜

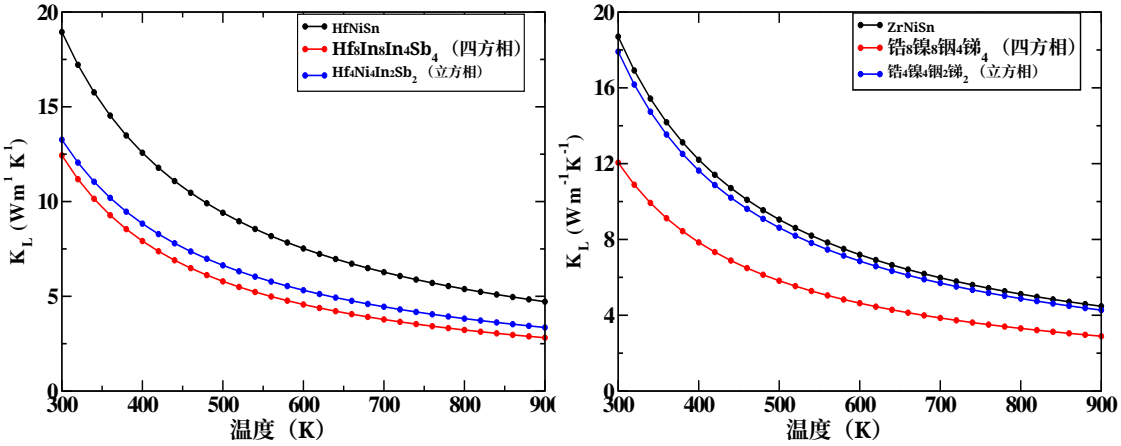

图5：三元 XNiSn 的模拟晶格热导率（κ_L）与双半赫斯勒 X_2Ni_2InSb 的立方相和四方相的比较，其中左侧为基于铪的化合物，右侧为锆基化合物。

温度（θ_i）、晶胞体积（V）、原子质量（M）以及三种 Hf 和锆基化合物不同振动模式（LA、TA、TA′）对应的格吕奈森参数（γ_i），列于补充信息中。 γ 数值越大，表明非谐性程度越高。与三元对应物相比，双半赫斯勒化合物（立方相）中声学声子的群速度有所降低，这是由于前者的声学与光学声子模式混合程度较高。这表明，与三元合金相比，双半赫斯勒合金的晶格热导率较低。

热输运性质

图5展示了双半赫斯勒化合物有序相及其对应三元对应材料的 κ_L 比较。对于Hf_2镍$_2$InSb（立方相），模拟得到的 κ_L 在13.3至3.3 $Wm^{-1}K^{-1}$ 之间变化；对于四方相，其范围为12.4至2.8 $Wm^{-1}K^{-1}$，而对于三元HfNiSn，在300-900 K温度范围内，其范围为18.9至4.7 $Wm^{-1}K^{-1}$。对于Zr_2镍$_2$InSb， κ_L 在300-900 K温度范围内，立方相的范围为17.8至4.3 $Wm^{-1}K^{-1}$，四方相的范围为12.1至2.9 $Wm^{-1}K^{-1}$；而在相同温度范围内，ZrNiSn的范围为18.7至4.5 $Wm^{-1}K^{-1}$。此前理论报道的ZrNiSn和HfNiSn室温 κ_L 值分别为19.69和18.5 $Wm^{-1}K^{-1}$，而对于Zr_2镍$_2$InSb和Hf_2镍$_2$InSb（四方相），其值为

13.58和12.5 $Wm^{-1}K^{-1}$ ，分别对应300 K。[15] 这些值与我们通过德拜-卡拉威模型获得的模拟值较为一致。显然，与相应的三元合金相比，双半赫斯勒化合物的晶格热导率有所降低，这对于提高热电优值（ZT）无疑是有益的。对于无序SQS相，由于无序增强引起的散射，我们预计 κ_L 将进一步降低。

热电性能

如图 3 所示，有序相的功率因子相当高（优于或可媲美文献报道的部分最佳热电材料，[39,42] 且晶格热导率相对较低（见图 5）。这表明它们具有实现高效热电性能的潜力。本节将比较这两种合金有序相在 n 型和 p 型导电条件下的热电优值（ZT）。图 6 和图 7 分别展示了两种合金的立方相和四方相在不同温度下，ZT 随载流子浓度变化的关系。左（右）图为 p 型（n 型）导电的结果。载流子浓度（n）的变化可视为模拟对母体材料进行掺杂或合金化的效果，同时保持能带结构的拓扑不变（即所谓的刚性能带近似）。

对于立方相，Hf_2Ni_2InSb在900 K时，p型导电的峰值ZT值为0.49，对应载流子浓度为 1×10^{21} cm^{-3} ；n型导电的峰值ZT值为1.48，对应载流子浓度为4×10^{20} cm^{-3} 。在这些载流子浓度下，模拟得到的塞贝克系数（S_{max}）和功率因子（PF_{max}）的最大值分别为：p型导电时165.5 μVK^{-1} 和9.39 $mWm^{-1}K^{-2}$ ；n型导电时248.9 μVK^{-1} 和29.6 $mWm^{-1}K^{-2}$ 。对于Zr_2Ni_2InSb，在900 K时，p型导电的最大ZT值为0.44，对应载流子浓度为1×10^{21} cm^{-3} ；n型导电的最大ZT值为1.82，对应载流子浓度为 4×10^{20} cm^{-3} 。在这些载流子浓度下，模拟得到的S_{max} 和PF_{max} 分别为：p型导电时134.6μVK^{-1} 和7.41 $mWm^{-1}K^{-2}$ ；

分别用于 n型。

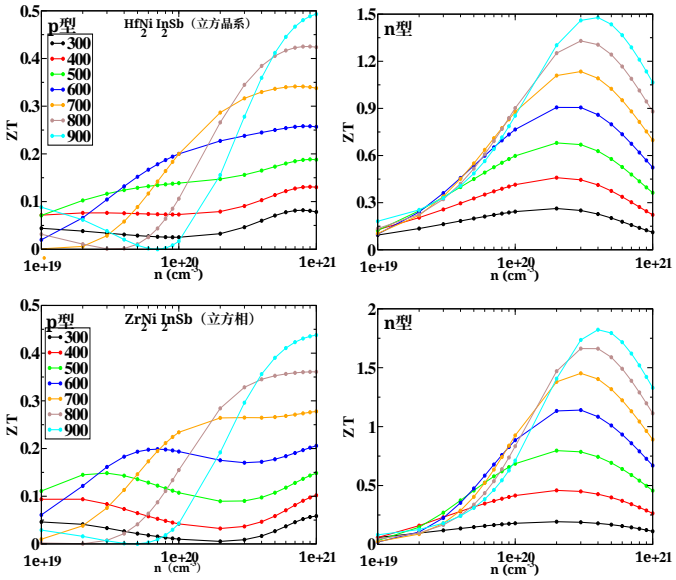

图6：立方相 Hf_2Ni_2InSb（上）和 Zr_2Ni_2InSb（下）合金在 p型（左）和 n型（右）导电条件下，不同温度时热电优值（ZT）随载流子浓度（n）的变化。

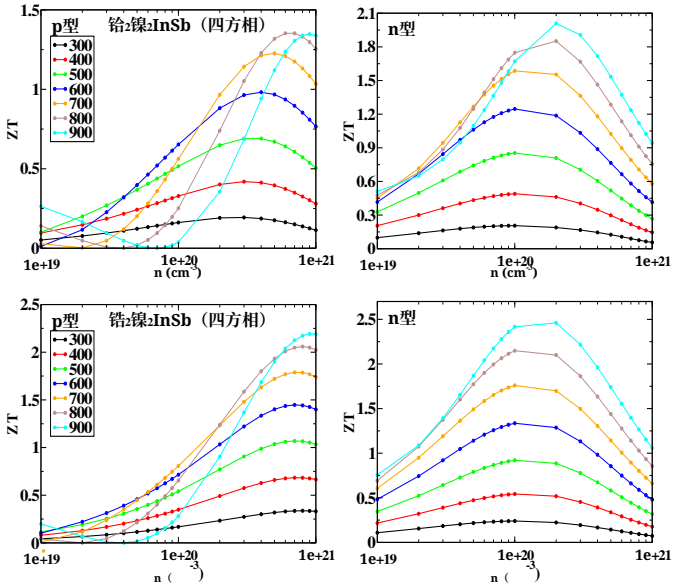

图7：四方相 Hf_2Ni_2InSb（上）和 Zr_2Ni_2InSb（下）合金在 p型（左）和 n型（右）导电条件下，不同温度（T）时热电优值（ZT）随载流子浓度（n）的变化。

两种合金的四方相均表现出最低的晶格热导率，同时具有更优异的p型电子输运性质。铪$_2$镍$_2$InSb的ZT值峰值

对于p型和n型导电分别出现在载流子浓度为 7×10^{20} cm^{-3} 和2$\times$ 10^{20} cm^{-3} 时。在这些载流子浓度下，p型的S$_{max}$ 和PF$_{max}$分别为210.6 μVK^{-1} 和10.96 mWm^{-1}K^{-2}，而n型分别为270.1 μVK^{-1} 和19.48 mWm^{-1}K^{-2} 。这使得p型在800 K时的ZT值为 $\sim$ 1.35，n型导电在900 K时的ZT值为 $\sim$2.0。对于锆$_2$镍$_2$InSb，p型和n型导电的ZT值峰值分别在载流子浓度为 9×10^{20} cm^{-3} 和 2×10^{20} cm^{-3}时获得。p型的S$_{max}$ 和PF$_{max}$ 分别为247.2 μVK^{-1} 和11.96 mWm^{-1}K^{-2} ，而n型分别为282.5 μVK^{-1} 和20.03 mWm^{-1}K^{-2} 。如预期，在四方相锆$_2$镍$_2$InSb中，p型和n型导电在900 K时分别获得了 $\sim$ 2.19和 $\sim$ 2.46的高ZT值。

尽管这些双半赫斯勒化合物在立方相中表现出相当高的功率因子，且呈n型导电，但由于晶格热导率较低，这些合金在四方相中的ZT值实际上更高。因此，与相应的18价电子数三元半赫斯勒合金相比，这些双半赫斯勒化合物通过降低晶格热导率并提高功率因子，提升了热电性能。

结论

总之，我们报道了对两种双半赫斯勒合金X$_2$Ni$_2$InSb（X=铪/锆）在三种相互竞争的结构相——四方相、立方相和固溶体——中的第一性原理研究。双半赫斯勒合金由两种单赫斯勒化合物通过嬗变形成，因此在调控其性质方面具有更高的灵活性。采用HSE06杂化泛函计算得到的Hf$_2$Ni$_2$InSb带隙范围为0.06–0.4 eV，而Zr$_2$Ni$_2$InSb的带隙范围为0.05–0.59 eV，具体取决于其结构。由于锑原子较重，自旋轨道耦合在能带分裂中发挥了关键作用。这些合金的热电性能主要由其优异的电子输运性能决定，在高温下ZT值最高可达2.46

对于n型Zr_2Ni_2InSb，其ZT值为$_2$，而n型Hf_2Ni_2InSb在高温下的ZT值为2.0。四方相表现出相对较低的晶格热导率，从而具有最佳的热电优值（ZT）。在四方相中，p型导电的热电性能同样极具潜力，Hf基和锆基化合物的最高ZT分别为 ~ 1.35和 ~ 2.19。我们预计，本研究将立即受到实验研究人员的关注，并有望合成这些材料以验证和交叉检验我们的研究结果。

参考文献

(1) Tritt, T. M. 热电学：冷热皆宜。《科学》**1996年**，272，1276-1277。(2) DiSalvo, F. J. 热电制冷与发电。《科学》**1999年**，285，703-706。(3) Chung, D. Y.; Hogan, T. H.; Brazis, P.; Rocci-Lane, M.; Kannewurf, C.; Bastae, M.; Uher, C.; Kanatzidis, M. G. $CsBi_4Te_6$：一种适用于低温应用的高性能热电材料。《科学》**2000年**，287，1024-1026。

(4) Littleton IV, R. T.; Tritt, T. M.; Kolis, J. W.; Ketchum, D. R. 过渡金属五碲化物作为潜在的低温热电制冷材料。《物理评论*B*》**1999年**，60，13453。

(5) G. S. Nolas；M. Kaeser；R. T. Littleton IV；Tritt, T. M. 部分填充镱方钴矿材料的高优值。*Appl. Phys. Lett.* **2000年**，77，1855。

(6) B. C. Sales；D. Mandrus；R. K. Williams. 填充型方钴矿锑化物：一类新型热电材料。《科学》 **1996年**，272，1325。

(7) G. J. J. Moreno；J. Cao；M. Fronzi；N. H. M. Assadi. 通过计算方法研究热电材料近期进展的综述。《可再生与可持续能源材料》**2020年**, 9, 16.

(8) Huang L.；Zhang Q.；Yuan B；Lai X.；Yan X.；Ren Z. 半赫斯勒热电材料的最新进展。《材料研究通报》**2016年**, 76, 107.

(9) Pope, A. L.; Tritt, T. M.; Chernikov, M. A.; Feuerbacher, M. 单相准晶材料 $Al_{70.8}Pd_{20.9}Mn_{8.3}$ 的热输运和电输运性质。*Appl. Phys. Lett.*，**1999年**，75，1854。

(10) Shen, Q.; Chen, L.; Goto, T.; Hirai, T.; Yang, J.; Meisner, G. P.; C. Uher. Pd 部分取代 Ni 对 ZrNiSn 基半赫斯勒化合物热电性质的影响。《应用物理快报》**2001年**，79，4165。

(11) Sakurada, S.; Shutoh, N. Ti 取代对 (Zr,Hf)NiSn半赫斯勒化合物热电性质的影响。《应用物理快报》**2005年**，86，082105。

(12) Yu, C.; Zhu, T. J.; Shi, R. Z; Zhang, Y.; Zhao, X. B.; He, J. 通过悬浮熔炼和放电等离子烧结制备的高性能半赫斯勒热电材料 $Hf_{1-x}Zr_xNiSn^{1-y}Sb_y$ 。《*Acta Materialia*》**2009年**, 57, 2757-2764.

(13) Kimura, Y.; Tamura Y. 定向凝固半赫斯勒化合物 NbCoSn合金的热电性能。《应用物理快报》**2008年**, 92, 012105.

(14) Xia, Y.; Ponnambalam, V.; Bhattacharya, S.; Pope, A. L.; Poon, S. J.; Tritt, T. M. 表现出高电阻率的 TiCoSb半赫斯勒相的电输运性能。《物理学杂志：凝聚态物质》**2001年**, 13, 77.

(15) Anand S.; Wood M.; Xia Y.; Wolverton C.; Synder G.J. 双半赫斯勒化合物，《焦耳》2019年，3，1-13。

(16) Liu, Z.; Guo, S.; Wu, Y.; Mao, J.; Zhu, Q.; Zhu, H.; Pei, Y.; Sui, J.; Zhang, Y.; Ren Z. 利用18电子规则设计高性能无序半赫斯勒热电材料。*Adv. funct. Mater.* **2019年**, 29, 1905044.

(17) Wang, Q.; Li, X.; Chen, C.; Xue, W.; Xie, X.; Cao, F.; Sui, J.; Wang, Y.; Liu, X.; Zhang Q. p型双半赫斯勒Ti_{2-y}铪$_y$FeNiSb$_{2-x}$Sn$_x$ 化合物的热电性质增强。《*Phys. Status Solidi A*》, **2020年**, 217, 2000096.

(18) Hasan, R.; Park, T.; Kim, S.-i.; Kim, H.-S.; Jo, S.; Lee K. H. 通过 Sn掺杂增强 Ti_{2-y}铪$_y$铁镍锑$_{2-x}$锡$_x$ 双半赫斯勒化合物的热电性质《*Adv. Energy Sustainability Res.*》**2022年**, 3, 2100206.

(19) Xie, H.; Wang,H.; Fu, C.; Liu, Y.; Snyder, G. J.; Zhao X. ; Zhu T. ZrNiSn半赫斯勒热电材料中与本征无序相关的合金散射。《*Sci. Rep.*》**2014年**,4, 6888.

(20) Yu C.; Zhu T.-J. ; Shi R.-Z.; Zhang Y.; Zhao X.-B.; He J. 通过悬浮熔炼和放电等离子烧结制备高性能半赫斯勒热电材料 $Hf_{1-x}Zr_xNiSn_{1-y}Sb_y$ 。《*Acta Materialia*》**2009年**, 57, 2757–2764.

(21) Skolozdra, R. V.; Romaka, L.; Aksel′rud, L. G.; Mel′nik, GA; Tatomir, Y.T. 含有d区和p区元素的MgAgAs、LiGaGe和TiNiSi结构类型的新相。《*Inorg. Mater.*》**1999年** 35,456-460.

(22) He, S.; Bahrami, A.; Ying, P. ; Giebeler, L.; Nielsch, K.; He R. 提高基于ZrNi(In,Sb)的双半赫斯勒化合物的热电性能。《*J. Mater. Chem. A*》，**2022年**，10, 13476.

(23) Guo, S.; Liu, Z.; Feng, Z.; Jia, T.; Anand, S.; Snyder G. J.; Zhang Y. 通过双半赫斯勒材料中的有序化提升热电性能的预测 《*J. Mater. Chem. A*》，**2020年**，8, 23590.

(24) Hohenberg, P.; Kohn, W. 非均匀电子气，《*Phys. Rev.*》**1964年**，136，B865。

(25) Kresse, G.; Furthm¨uller, J. 使用平面波基组对金属和半导体进行第一性原理总能量计算的效率。《*Comput. Mater. Sci.*》 **1996年**, 6, 15.

(26) Kresse, G.; Furthm¨uller, J. 使用平面波基组进行第一性原理总能量计算的高效迭代方案。《物理评论*B*》 **1996年**, 54, 011169.

(27) Kresse, G.; Hafner, J. 液态金属的第一性原理分子动力学。《物理评论B》1993年, 47, 558. (28) Bl¨ochl, P. E. 投影缀加波方法。《物理评论B》1994年, 50, 17953-17979.
(29) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. 简明的广义梯度近似。《物理评论快报》1996年, 77, 3865.

(30) Krukau A. V.; Vydrov O. A.; Izmaylov A. F.; Scuseria G. E. 交换屏蔽参数对屏蔽杂化泛函性能的影响。《化学物理学杂志》2006年, 125, 224106.

(31) Togo A.; Tanaka I. 材料科学中的第一性原理声子计算《材料科学》,2015年, 108, 1-5.

(32) Van de Walle, A.; Tiwary, P.; Jong, M. D.; Olmsted, D.; Asta, M.; Dick, A.; Shin, D.; Wang, Y.; Chen L.-Q.; Liu, Z.-K. 特殊准随机结构的高效随机生成。*Calphad*, **2013年**, 42，13–18。

(33) Ganose, A. M., Park, J., Faghaninia, A., Woods-Robinson, R., Persson, K. A., Jain, A. 第一性原理高效计算载流子散射率。《自然·通讯》**2021年**，12，2222。

(34) Zhang, Y. 晶格热导率的第一性原理德拜–卡拉威方法。*JMateriomics* **2016年**，2, 237-247。

(35) Xu, X.; Liu, Y.; Fang, W.; Teng, S.; Wang, J.; He, F.; Wang, Y.; Yin, F.; Li J.; Li J. 采用特殊准随机结构的掺杂 $A_{0.5}B_{0.5}NiSn$（A、B ＝ 钛、锆、铪）的热电性质得到改善。《材料科学杂志》**2021年**, 56, 4280–4290.

(36) Gong, J. J.; Hong, A.J.; Shuai, J.; Li, L.; Yan, Z. B.; Ren Z.F.; Liu J.- M. 采用第一性原理研究$CaMg_2Bi_2$ 热电材料中的双极效应。*Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016年**, 18, 16566.

(37) Yang, J.; Li, H.; Wu, T.; Zhang, W.; Chen, L.; Yang, J. 基于计算所得电输运性能评估半赫斯勒化合物作为热电材料的应用。*Adv. funct. Mater.* **2008年**, 18, 2880-2888.

(38) Chen, W.; Pohls, J. - H.; Hautier G.; Broberg D.; Bajaj S.; Aydemir U.; Gibbs Z. M.; Zhu H.; Asta M.; Synder G. J.; 等。通过高通量计算理解热电性质：趋势、见解及与实验的比较。*J.Mater. Chem. C* **2016年**, 4, 4414

(39) Zhu, H.; He, R.; Mao, J.; Zhu, Q.; Li, C.; Sun, J.; Ren, W.; Wang, Y.; Liu, Z.; Tang, Z.; Sotnikov, A.; Wang, Z.; Broido, D.; Singh, D. J. ; Chen, G.; Nielsch K.; Ren Z. 发现具有高热电转换效率的ZrCoBi基半赫斯勒化合物*Nat Commun*, **2018年**, 9, 2497.

(40) He, R.; Kraemer, D.; Mao, J.; Zeng, L.; Jie, Q.; Lan, Y.; Li, C.; Shuai, J.; Kim, H. S.; Liu, Y.; Broido, D.; Chua, C.-W.; Chen, G.; RenZ.在 p 型半赫斯勒化合物 $Nb_{1-x}Ti_x$FeSb 中实现高功率因子和高输出功率密度 *PNAS*，**2016年**，113，13576–13581。

(41) Shutoh, N.; Sakurada S. $Ti_X(Zr_{0.5}Hf_{0.5})_{1-X}$NiSn 半赫斯勒化合物的热电性质。*Journal of Alloys and Compounds* **2005年**，389，204–208。

(42) Chen, L.; Gao, S.; Zeng, X.; Dehkordi, A. M.; Tritt, T. M.; Poon S. J. 揭示(Hf,Zr)NiSn半赫斯勒合金具有高热电优值 *Appl. Phys. Lett.***2015年**，107，041902。

(43) Zhang, Y. 晶格热导率的第一性原理德拜–卡拉威方法。*JMateriomics* **2016年**, 2, 237-247.

(44) Vikram; Kangsabanik J. ; Enamullah; Alam A. 基于铋的半赫斯勒合金具有极高的热电优值。《*J. Mater. Chem. A*》 **2017**, 5, 6131-6139.

(45) Vikram；Sahni, B.；Barman, C. K.；Alam A. 加速发现有望成为能源与拓扑量子材料的新型8电子半赫斯勒化合物。《物理化学杂志 *C*》**2019年**，123，7074-7080

(46) Sahni, B；Vikram；Kangsabanik, J.；Alam A. "面向拓扑与可再生能源应用的新型量子材料的可靠预测：高通量筛选。"《物理化学快报》**2020年**，15，6364-6372。

支持信息

此处，我们提供有关晶格热导率和载流子弛豫时间计算形式的辅助信息。

晶格热导率

晶格热导率（κ_L）采用 Debye-Callaway（D-C）模型计算。[43]事实证明，Debye-Callaway（DC）模型可用于估算各种实验合成化合物的晶格热导率。[44,45,46] 文献中展示了三个体系（Cu3SbSe4、Cu3SbSe3 和 SnSe）的 κ_L 与先前报道的实验值的比较。[43] 在该模型中，晶格热导率主要来自三声子散射过程（正常散射和倒逆声子散射），且主要归因于三个声学振动模。D-C 模型中每个声学振动模对热输运的贡献[43,45] 表示为：

$$\kappa_L^i = C_i T^3/3 \left\{ \int_0^{\theta_i/T} \frac{\tau_c^i(x) x^4 e^x}{(e^x-1)^2} dx + \frac{\left[\int_0^{\theta_i/T} \frac{\tau_c^i(x) x^4 e^x}{\tau_N^i (e^x-1)^2} dx\right]^2}{\int_0^{\theta_i/T} \frac{\tau_c^i(x) x^4 e^x}{\tau_N^i \tau_U^i (e^x-1)^2} dx} \right\} \quad (1)$$

其中， $x = （\hbar\omega/k_BT）$，指标 i 表示纵向声学支、横向声学支和横向声学支′ 振动模。常数 C_i 表示为：

$$C_i = \frac{k_B^4}{2\pi^2\hbar^3\nu_i} \tag{2}$$

对应正常散射和乌姆克拉普散射过程的散射率为，

$$\frac{1}{\tau_N^{LA}(x)} = \frac{k_B^3\gamma_{LA}^2 V}{M\hbar^2\nu_{LA}^5}\left(\frac{k_B}{\hbar}\right)^2 x^2T^5 \tag{3}$$

$$\frac{1}{\tau_N^{TA/TA'}(x)} = \frac{k_B^4\gamma_{TA/TA'}^2 V}{M\hbar^3\nu_{TA/TA'}^5}\left(\frac{k_B}{\hbar}\right) xT^5 \tag{4}$$

$$\frac{1}{\tau_U^{i}(x)} = \frac{\hbar\gamma^2}{M\nu_i^2\theta_i}\left(\frac{k_B}{\hbar}\right)^2 x^2T^3e^{-\theta_i/3T} \tag{5}$$

其中， k_B 是玻尔兹曼常数， $\hbar$ 是约化普朗克常数， T 是温度， θ 是德拜温度， V和 M 分别是体积和原子质量，γ 是模态绿色度参数， ν 是声子群速度， ω 是角频率。模态速度、德拜温度、格吕奈森参数等输入参数，是根据声子能带结构计算得到的；模态格吕奈森参数则由 Phonopy 代码计算得出。[31] 该代码用作后处理工具，处理在 Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) 中进行密度泛函微扰理论（DFPT）计算后得到的结果。

计算 κ_L 所需的模拟参数

用于计算 HfNiSn 的各参数数值为（κ_L）： ν_{LA} =4746.3246 m/s， $\nu_{TA} = 3120.5535$ m/s， $\nu_{TA'} = 2508.8948$ m/s， $\gamma_{LA} = 1.55$， $\gamma_{TA} = 1.38$， $\gamma_{TA'}$= 1.35， γ= 1.59， $\theta_{LA} = 195.65$ K， $\theta_{TA} = 160.06$ K， $\theta_{TA'} = 145.33$ K， V $= 19.05 \times 10^{-30}\ m^3$， 以及 M $= 196.93 \times 10^{-27}$ kg。用于计算 Hf_2Ni_2InSb（立方相）的各参数数值为（κ_L）： $\nu_{LA} = 4152.7021$ m/s， $\nu_{TA} = 3438.3485$ m/s， $\nu_{TA'} =$

2304.3666 m/s, $\gamma_{LA} = 1.43$, $\gamma_{TA} = 1.26$, $\gamma_{TA'} = 1.22$, $\gamma = 1.60$, $\theta_{LA} = 149.73$ K, $\theta_{TA} = 148.64$ K, $\theta_{TA'} = 148.19$ K, V $= 19.05 \times 10^{-30}\ m^3$, 以及 M $= 196.69 \times 10^{-27}$ kg。用于计算 Hf_2Ni_2InSb（四方相）的各参数数值为（κ_L）：$\nu_{LA} = 4963.8142$, $\nu_{TA} = \nu_{TA'} = 2324.1295$ m/s, $\gamma_{LA} = 1.40$, $\gamma_{TA} = 1.16$, $\gamma_{TA'} = 1.23$, $\gamma = 1.6$, $\theta_{LA} = 148.13$ K, $\theta_{TA} = 129.40$ K, $\theta_{TA'} = 123.89$ K, V $= 19.05 \times 10^{-30}\ m^3$, 以及 M $= 196.69 \times 10^{-27}$ kg。

用于计算 ZrNiSn 的（κ_L）的各项参数数值为：ν_{LA} =5322.6442 m/s、$\nu_{TA} = 3600.8698$ m/s、$\nu_{TA'} = 2852.1311$ m/s、$\gamma_{LA} = 1.69$、$\gamma_{TA} = 1.36$、$\gamma_{TA'} = 1.30$、$\gamma = 1.71$、$\theta_{LA} = 213.76$ K、$\theta_{TA} = 184.12$ K、$\theta_{TA'} = 166.74$ K、V $= 19.38 \times 10^{-30}\ m^3$, 以及 M $= 148.64 \times 10^{-27}$ kg。用于计算 Zr_2Ni_2InSb（立方相）的（κ_L）的各项参数数值为：$\nu_{LA} = 4784.2714$ m/s、$\nu_{TA} = 4040.5217$ m/s、$\nu_{TA'}$ =2774.3478 m/s、$\gamma_{LA} = 1.42$、$\gamma_{TA} = 1.28$、$\gamma_{TA'} = 1.24$、γ=1.60、$\theta_{LA} = 170.93$ K、$\theta_{TA} = 171.02$ K、$\theta_{TA'} = 171.32$ K、V $= 19.37 \times 10^{-30}\ m^3$, 以及 M $= 148.40 \times 10^{-27}$ kg。用于计算 Zr_2Ni_2InSb（四方相）的（κ_L）的各项参数数值为：$\nu_{LA} = 4696.1338$ m/s、$\nu_{TA} = 3907.6455$ m/s、$\nu_{TA'} = 2588.8792$ m/s、$\gamma_{LA} = 1.43$、γ_{TA} =1.26、$\gamma_{TA'} = 1.22$、$\gamma = 1.64$、$\theta_{LA} = 166.19$ K、$\theta_{TA} = 149.18$ K、$\theta_{TA'} = 142.16$ K、V $= 19.36 \times 10^{-30}\ m^3$, 以及 M $= 148.45 \times 10^{-27}$ kg。

载流子弛豫时间

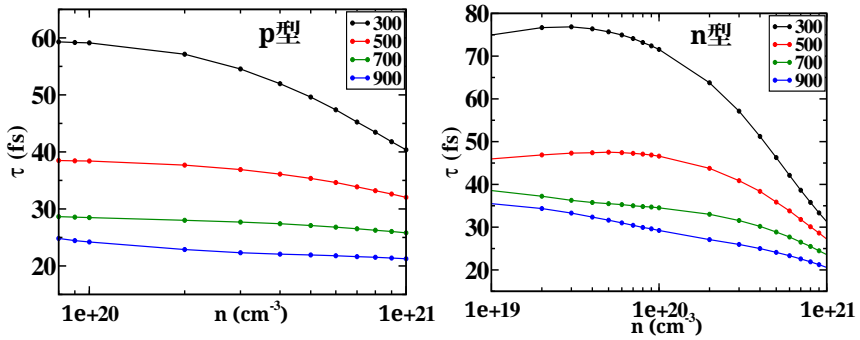

图8：立方相 Hf_2Ni_2InSb 中 p型（空穴）和 n型（电子）弛豫时间的温度依赖性。

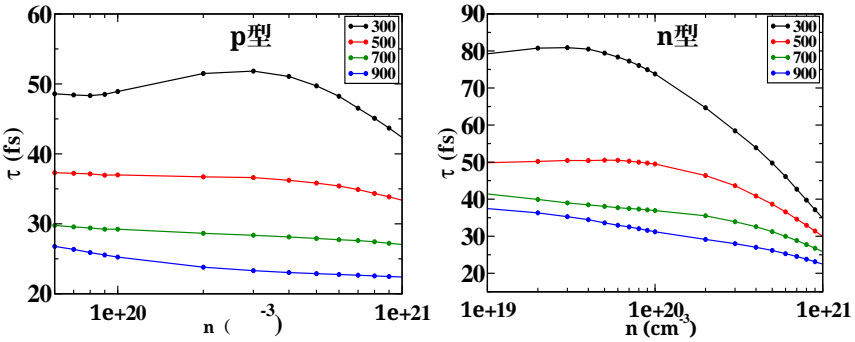

图 9：立方相 Zr_2Ni_2InSb 的 p型（空穴）和 n型（电子）弛豫时间的温度依赖性。

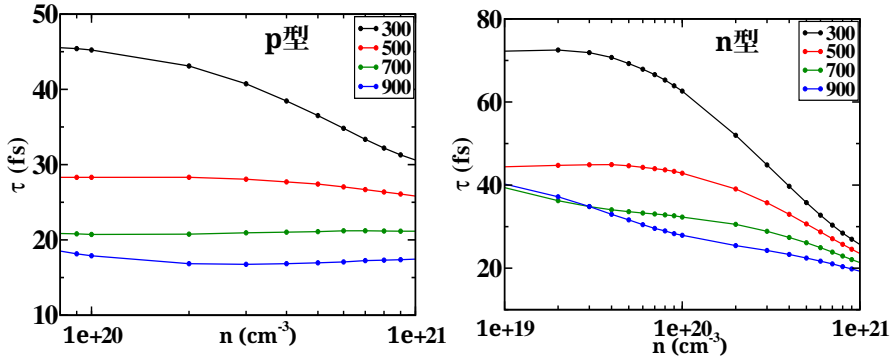

图 10：四方相 Hf_2Ni_2InSb 的 p型（空穴）和 n型（电子）弛豫时间的温度依赖性。

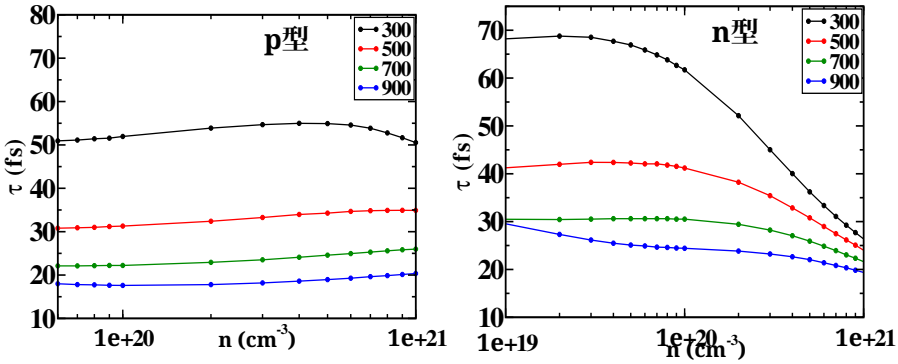

图 11：四方相 Zr_2Ni_2InSb 的 p型（空穴）和 n型（电子）弛豫时间的温度依赖性。

我们使用第一性原理散射与输运（AMSET）估算了电子和空穴输运的载流子弛豫时间。[33] AMSET 是一种数值代码，用于在第一性原理框架内计算载流子弛豫时间和输运性质。AMSET 模拟了四种散射机制，分别是声学形变势

散射、电离杂质散射、极性光学声子散射和压电散射。采用玻恩近似计算依赖于模式的散射率。根据费米黄金定则，从初态 |nk⟩ 到末态 |mk+q⟩ 的微分散射率计算如下：

$$\tau^{-1}_{nk\to mk+q} = \frac{2\pi}{\hbar}|g_{nm}(k,q)|^2\delta(\epsilon_{nk} - \epsilon_{mk+q}), \tag{6}$$

其中，$g_{nm}(k,\ q)$是从状态 $|nk\rangle$ 到状态 $|mk+q\rangle$ 的散射矩阵元，而ϵ_{nk} 是状态 $|nk\rangle$的能量。

声学形变势（ADP）散射的计算基于以下假设：热运动引起的晶格势微扰与相对体积变化呈线性关系。比例常数即为形变势。更一般的声学形变势（ADP）矩阵元表示为：

$$g^{ad}_{nm}(k,q) = \sqrt{k_B T}\sum_{G\neq -q}\left[\frac{\tilde{D}_{nk} : \tilde{S}_l}{cl\sqrt{\rho}} + \frac{\tilde{D}_{nk} : \tilde{S}_{t_1}}{ct_1\sqrt{\rho}} + \frac{\tilde{D}_{nk} : \tilde{S}_{t_2}}{ct_2\sqrt{\rho}}\right]\langle mk+q|e^{i(q+G).r}|nk\rangle \tag{7}$$

其中，$S = \hat{q}\otimes\hat{u}$是声学模式的单位应变，$D_{nk} = D_{nk} + v_{nk}\otimes v_{nk}$其中 D_{nk}是二阶形变势张量，$\hat{u}$ 是声子极化的单位矢量，下标 l、t_1 和 t_2 表示纵向模和横向模的相关性质。

在极性半导体中，晶格振荡会产生电极化和形变势。由于光学模式中离子反相振荡，会产生随时间变化的电偶极矩。这会使光学声子与载流子之间产生额外的相互作用。原子间电偶极矩的扰动所产生的电场会导致载流子散射。因此，极性光学声子

（POP）散射率为：

$$g_{nm}^{po}(k,q) = \left[\frac{\hbar\omega_{po}}{2}\right]^{1/2} \sum_{G\neq -q} \left(\frac{1}{\hat{n}.\epsilon_{\infty}.\hat{n}} - \frac{1}{\hat{n}.\epsilon_{s}.\hat{n}}\right)^{1/2} \frac{\langle mk+q|e^{i(q+G).\boldsymbol{r}}|nk\rangle}{|q+G|} \tag{8}$$

其中，ϵ_s 和 ϵ_∞ 分别为静态介电张量和高频介电张量，ω_{po} 为极性光学声子频率。

电离杂质散射是低温下的重要散射机制。可移动载流子会被电离杂质吸引，从而产生势的屏蔽。电离杂质散射的矩阵元[33] 为：

$$g_{nm}^{po}(k,q) = \sum_{G\neq -q} \frac{n_{ii}^{1/2} Ze}{\hat{n}.\epsilon_{s}.\hat{n}} \frac{\langle mk+q|e^{i(q+G).r}|nk\rangle}{|q+G|^2+\beta^2} \tag{9}$$

其中，Z 为缺陷电荷，n_{ii} 为电离杂质浓度，其等于电荷补偿 × (n_{holes}-$n_{electrons}$)/Z ，β 为逆屏蔽长度。

压电散射（PIE）本质上是极性声学声子散射。这种散射机制在极低温下十分重要。不过，我们在计算中也纳入了这种散射。在300至900 K范围内，极性光学声子散射和声学变形势散射是主要的散射机制。

致谢

BS 感谢印度理工学院孟买分校以助教职位的形式提供的经费支持。BS 感谢 Vikram 在项目初期进行的一些讨论。A.A. 感谢 DST-SERB（资助编号：CRG/2019/002050）为本研究提供经费支持。

作者贡献

BS 和 AA 提出了项目的初步构想。BS 完成了所有计算，并在 AA 的帮助下对结果进行了分析。BS 撰写了论文初稿，随后由 AA 进一步修改。AA 负责监督整个项目。

竞争性经济利益

作者声明不存在相互竞争的经济利益。