arXiv:2301.02323v1 [cond-mat.mtrl-sci] 5 Jan 2023

从头算 半导体载流子迁移率的计算，包括电离杂质散射

Joshua Leveillee,[1,2] Xiao Zhang,[3] Emmanouil Kioupakis,[3] 和 Feliciano Giustino[1,2]
[1] *Oden Institute for Computational Engineering and Sciences, The University of Texas at Austin, Austin, Texas 78712, USA*
[2] *Department of Physics, The University of Texas at Austin, Austin, Texas 78712, USA* [*3] *Department of Materials Science and Engineering, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan, 48109, USA*（日期：2023年1月9日）

过去十年间，能够以较高预测准确度计算半导体声子限制载流子迁移率的 *ab initio* 计算方法不断涌现。更贴近实际的计算还应考虑其他散射机制，例如杂质散射和晶界散射。在本研究中，我们考察了电离杂质散射对载流子迁移率的影响。我们将杂质势建模为一组随机分布的库仑散射中心，并将这一弛豫通道纳入 *ab initio* 玻尔兹曼输运方程，具体实现采用 EPW 代码。我们通过研究硅、碳化硅和磷化镓来展示这一方法；这些材料均有详尽的实验数据。我们的计算结果在较宽的温度和杂质浓度范围内与实验结果相当吻合。对于本文研究的每种化合物，我们比较了电子-声子散射与电离杂质散射的相对重要性，并对马蒂森定则的可靠性进行了审慎评估。我们还表明，准确描述介电屏蔽和载流子有效质量，能够提高定量结果与实验的一致性。

I. 引言

采用非经验的从头算方法预测半导体的电荷输运性质，对于设计新一代电子器件、神经形态计算、节能照明以及能量转换与存储至关重要。例如，随着人们探索用于新一代场效应晶体管的硅后材料，如氮化镓 [1], 碳化硅 [2], 和 Ga_2O_3 [3],等宽禁带半导体，或砷化镓 [4], 等高迁移率材料，能够以预测精度计算输运性质的从头算方法正发挥着日益重要的作用。

过去十年间，声子限制的电荷输运系数第一性原理计算取得了诸多进展，例如金属的电导率，以及半导体的漂移迁移率和霍尔迁移率 [5–11]。最近，多个研究团队开始关注其他散射机制的从头算计算 [5, 12–16]。在各种机制中，杂质散射尤其值得关注，因为电离施主和受主普遍存在于高纯度掺杂半导体中，而本征点缺陷则是所有其他材料中不可避免的 [17–19]。鉴于库仑势具有长程特性，我们在本研究中聚焦于电离杂质散射；预计除声子外，它对载流子弛豫率的贡献最为显著。

半导体中的电离杂质散射最初是通过 Conwell-Weisskopf 模型研究的。在该模型中，杂质的散射势被描述为置于半导体介电背景中的库仑单极子 [20]。这种势具有长程特性，在长波长下表现不良；通过使用 特设的 红外截断，可消除长波长处的奇异性。Brooks-Herring 模型通过考虑自由载流子屏蔽 [21]，更好地处理了这一奇异性。后一模型证明非常成功 [22], ，且因其简单易用而至今仍被广泛采用，因为它只需要电子态密度、载流子有效质量、高频介电常数和杂质浓度。随后，人们在这些模型的基础上进一步改进，例如引入载流子统计、色散电子屏蔽、双杂质散射和原子形状因子 [23]。这类模型在计算硅的载流子迁移率方面取得了显著成功，但用于其他半导体时效果不佳 [24, 25]。这些及其他类似的经验性调整，使得量化各个散射通道的作用更加困难；更重要的是，它们降低了模型的可迁移性，最终削弱了模型在材料设计中的实用价值。

在过去十年中，电荷载流子迁移率的从头算计算取得了显著进展 [5–8, 14, 26]。这些方法基于密度泛函理论（DFT）的电子能带结构 [27, 28], ，以及通过超胞计算或密度泛函微扰理论（DFPT）获得的声子色散关系和电子-声子矩阵元 [29–32]。为了实现布里渊区的数值收敛采样，目前大多数计算都采用 Wannier-Fourier 插值 [33–35]。随后，通过求解从头算

* fgiustino@oden.utexas.edu

玻尔兹曼输运方程（aiBTE） [26]。首次基于第一性原理研究电离杂质散射的工作由 Restrepo 和 Pantelides 报道 [5], ，而 Lu 及其同事最近报道了更先进的计算结果 [14]。在后者的工作中，作者发现，对于硅，计算迁移率与实验数据吻合良好。最近还报道了采用结合密度泛函理论计算与模型的半经验方法开展的其他研究 [36, 37]。

在本研究中，我们从第一性原理出发，研究电离杂质散射对半导体载流子迁移率的影响。为此，我们在 ai BTE 形式体系中，将载流子-声子散射和载流子-杂质散射置于同等地位加以考虑；该形式体系已在 EPW代码中实现。 [38]鉴于杂质势的形状取决于晶体结构的具体细节，且其评估需要对缺陷和缺陷能级进行热力学计算， [39], 因此我们仅考虑散射势的单极项，并假设杂质随机分布。这一简化使我们能够建立一种简洁优雅的形式体系，并且仅以电离杂质浓度为输入来计算载流子迁移率。为验证我们的方法，我们对三个测试体系进行了计算：硅、3C-SiC 和磷化镓。对于硅，可供比较的实验数据和先前计算结果十分丰富。3C-SiC 在文献中也称为立方碳化硅或 β-SiC，被认为是下一代电力电子领域颇具前景的候选材料 [40–42]。已有多组关于 3C-SiC 载流子迁移率的实验数据，尤其是针对 n 型（氮）掺杂的数据，而针对 p 型掺杂（铝）的数据则较少。磷化镓是一种标准的光电子半导体，在非线性光开关领域具有研究价值 [43–45]；已有的磷化镓迁移率实验数据涵盖 n 型掺杂（锡）和 p 型掺杂（锌）。对于这些化合物，我们计算了不同杂质浓度下随温度变化的载流子迁移率。我们研究了载流子-声子散射和载流子-杂质散射的相对重要性，并检验经典马蒂森定则 [46] 是否成立。

本文结构如下。第 II 节简要概述 aiBTE 形式体系，详细推导载流子-杂质散射的矩阵元，并讨论其中涉及的关键近似。本节还讨论自由载流子屏蔽，并考察在何种条件下，马蒂森规则可可靠地用于输运计算。第 III 节介绍本工作的实现细节和计算参数。第 IV 节讨论我们对硅、碳化硅和磷化镓的研究结果。具体而言，第 IV B 节展示我们计算得到的温度和浓度相关迁移率，并将数据与实验结果进行比较。第IV C节分析声子介导和杂质介导的散射过程在载流子弛豫率中的相对重要性。第 IV D 节通过比较完整的 aiBTE 计算结果与仅考虑声子限制迁移率或杂质限制迁移率的计算结果，检验马蒂森定则在第 IVE 节，我们研究 DFT介电屏蔽和载流子有效质量对计算迁移率的影响，并按照参考文献 [10]的思路检验简单的修正方案。第 V 节总结研究发现并给出结论。计算流程的更多细节见附录。

II. 理论方法

A. 从头算玻尔兹曼输运方程中的载流子迁移率

文献 [38] 中详细推导了 aiBTE 形式体系。为使本文内容完整，这里仅总结关键方程。在线性化玻尔兹曼输运方程框架下，载流子迁移率张量可表示为:

$$\mu_{\alpha\beta} = -\frac{2}{\Omega_{\rm uc} n_{\rm c}} \frac{1}{N_{\rm uc}} \sum_{n\mathbf{k}} v^{\alpha}_{n\mathbf{k}} \partial_{E_\beta} f_{n\mathbf{k}}, \tag{1}$$

其中，因子 2 表示自旋简并；希腊字母下标表示笛卡尔方向； E_β 表示电场的笛卡尔分量； $\partial_{E_\beta} f_{n\mathbf{k}}$表示外加电场作用下，能带指标为 n 、波矢为$\mathbf{k}$ 的态的电子占据线性变化。 $v^{\alpha}_{n\mathbf{k}}$ 表示 Kohn-Sham态$\mathbf{k}$沿方向 α的速度算符期望值。 e、 $n_{\rm c}$、$\Omega_{\rm uc}$和 $N_{\rm uc}$ 分别表示电子电荷、载流子密度、晶胞体积以及 Born-von K´arm´an（ BvK）超胞中的原胞数。 n求和遍及所有 Kohn–Sham 态，但实际上只有化学势附近的态会对迁移率产生贡献。$\mathbf{k}$求和遍及均匀的布里渊区网格。

变化量 $\partial_{E_\beta} f_{n\mathbf{k}}$ 由该方程的自洽解得出:

$$-e v^{\beta}_{n\mathbf{k}} \frac{\partial f^0_{n\mathbf{k}}}{\partial \epsilon_{n\mathbf{k}}} = \sum_{m\mathbf{q}} \big[\tau^{-1}_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}\to n\mathbf{k}} \partial_{E_\beta} f_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \tau^{-1}_{n\mathbf{k}\to m\mathbf{k}+\mathbf{q}} \partial_{E_\beta} f_{n\mathbf{k}}\big], \tag{2}$$

其中， $f^0_{n\mathbf{k}}$ 表示无电场时状态 $n\mathbf{k}$ 的费米-狄拉克占据。量$\tau^{-1}_{n\ \mathbf{k}\to m\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ 表示从 Kohn-Sham 态 $n\mathbf{k}$ 到状态 $m\mathbf{k}+\mathbf{q}$的部分散射率。在多体微扰理论中，该散射率由电子自能的虚部推导得出，因此在微扰理论的最低阶，不同的散射机制只需简单相加。在本研究中，我们将散射率表示为载流子-声子散射（ph）和载流子-杂质散射（imp）的散射率之和:

$$\frac{1}{\tau_{n\mathbf{k}\to m\mathbf{k}+\mathbf{q}}} = \frac{1}{\tau^{\rm ph}_{n\mathbf{k}\to m\mathbf{k}+\mathbf{q}}} + \frac{1}{\tau^{\rm imp}_{n\mathbf{k}\to m\mathbf{k}+\mathbf{q}}}. \tag{3}$$

载流子-声子部分散射率为 [26]:

$$\frac{1}{\tau^{\mathrm{ph}}_{n\mathbf{k}\to m\mathbf{k+q}}} = \frac{1}{N_{\mathrm{uc}}}\sum_{\nu}\frac{2\pi}{\hbar}\left|g_{mn\nu}(\mathbf{k},\mathbf{q})\right|^2 \times\big[(n_{\mathbf{q}\nu}+1-f^0_{m\mathbf{k+q}})\delta(\epsilon_{n\mathbf{k}}-\epsilon_{m\mathbf{k+q}}-\hbar\omega_{\mathbf{q}\nu}) +(n_{\mathbf{q}\nu}+f^0_{m\mathbf{k+q}})\delta(\epsilon_{n\mathbf{k}}-\epsilon_{m\mathbf{k+q}}+\hbar\omega_{\mathbf{q}\nu})\big], \tag{4}$$

其中， $\epsilon_{n\mathbf{k}}$ 表示Kohn-Sham本征态， $\omega_{\mathbf{q}\nu}$表示支序号为 ν、波矢为$\mathbf{q}$的声子频率，其玻色-爱因斯坦占据数为 $n_{\mathbf{q}\nu}$。矩阵元 $g_{mn\nu}(\mathbf{k},\mathbf{q})$表示电子通过声子$\mathbf{q}\nu$ [35]从状态 $n\mathbf{k}$散射到状态 $m\mathbf{k}+\mathbf{q}$的概率振幅。公式（4）中的分波散射率既可通过费米黄金定则，也可通过多体微扰理论 [35]求得。公式（3）所需的载流子-杂质散射率将在下一节推导，并由公式（17）给出。

公式（1）至（4）和（17）共同定义了本文采用的 *ai*玻尔兹曼输运方程框架。该方法能够一致地涵盖反向散射和乌姆克拉普过程，其计算成本与基于各种弛豫时间近似的较近似方法相近。关于玻尔兹曼输运方程常见近似方法的全面综述，请参阅文献 [26] 。

B. 单极近似下电离杂质对载流子的散射

为求得载流子-杂质散射率 $1/\tau^{\mathrm{imp}}_{n\ \mathbf{k}\to m\mathbf{k+q}}$ ，我们按以下步骤进行：(i) 推导晶体原胞的周期性 Born–von Kármán 超胞中单个杂质的散射势矩阵元；(ii) 将矩阵元推广至 Born–von Kármán 超胞中的 N_{imp} 个杂质；(iii) 利用一阶玻恩近似，根据该矩阵元求得相应于这些 N_{imp} 杂质的散射率；(iv) 采用 Kohn 和 Luttinger 提出的方法，对所得散射率在杂质位置随机均匀分布的条件下取平均。

1. Scattering potential and matrix element for single impurity

我们采用单极近似来描述位于 Born–von Kármán 超胞中位置 $\mathbf{r}_0$ 、电荷为 Ze的杂质所产生的势。更精细的做法是通过密度泛函理论显式计算杂质势及其矩阵元。参考文献 [5] 和 [14], 采用了这种方法，但其缺点在于，必须在进行迁移率计算之前先计算缺陷能量学，还需进行旋转平均，以考虑杂质取向的随机性。当缺乏关于杂质原子尺度结构的详细信息时，我们这种更简单的方法适用于系统性的输运计算，并且可以按照参考文献 [47–49] 的思路加入偶极和四极项，使其更加准确。

在 Born–von Kármán 超胞中求解泊松方程，并考虑背景各向异性静态介电常数张量 $\boldsymbol{\varepsilon}^0=\varepsilon^0_{\alpha\beta}$，可得该点电荷的势为 [，见文献 [47]]的式 (S3):

$$\phi(\mathbf{r};\mathbf{r}_0)=\frac{4\pi}{\Omega_{\mathrm{sc}}}\frac{Ze}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{\mathbf{q}}\sum_{\mathbf{G}\neq-\mathbf{q}}\frac{e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)}}{(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\boldsymbol{\varepsilon}^0\cdot(\mathbf{q}+\mathbf{G})}, \tag{5}$$

除去反映补偿背景电荷的一个无关紧要的常数。在此表达式中， ε_0 是真空介电常数，$\mathbf{G}$ 是一个倒格矢，波矢 $\mathbf{q}$ 属于均匀布里渊区网格。此处及下文中，我们认为 Born–von Kármán 原胞由 N_{uc} 个原胞组成，因此其体积为 $\Omega_{\mathrm{sc}}=N_{\mathrm{uc}}\Omega_{\mathrm{uc}}$，布里渊区则离散为包含 N_{uc} 个点的均匀网格。势 $\phi(\mathbf{r},\ \mathbf{r}_0)$在 Born–von Kármán 超胞上具有周期性。

该杂质产生的微扰势对电子和空穴分别为 $V=\mp e\phi$ 。为明确起见，下文考虑电子。Kohn-Sham态 $\psi_{n\mathbf{k}}$ 和 $\psi_{m\mathbf{k+q}}$ 之间的微扰 V 的矩阵元为:

$$g^{\mathrm{imp}}_{mn}(\mathbf{k},\mathbf{q};\mathbf{r}_0)=\langle\psi_{m\mathbf{k+q}}|V(\mathbf{r};\mathbf{r}_0)|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle_{\mathrm{sc}}, \tag{6}$$

其中积分范围为整个超胞。这些态可写为 $\psi_{n\mathbf{k}}=N_{\mathrm{uc}}^{-1/2}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}$，其中 $u_{n\mathbf{k}}$ 为布洛赫周期部分，并在晶胞中归一化。将式（5）和式（6）结合可得:

$$g^{\mathrm{imp}}_{mn}(\mathbf{k},\mathbf{q};\mathbf{r}_0)=\frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{4\pi Z}{\Omega_{\mathrm{sc}}}\sum_{\mathbf{G}\neq-\mathbf{q}}\frac{e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}_0}B_{mn,\mathbf{G}}(\mathbf{k},\mathbf{q})}{(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\boldsymbol{\varepsilon}^0\cdot(\mathbf{q}+\mathbf{G})}, \tag{7}$$

定义重叠积分:

$$B_{mn,\mathbf{G}}(\mathbf{k},\mathbf{q})=\langle u_{m\mathbf{k+q}}|e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}|u_{n\mathbf{k}}\rangle_{\mathrm{uc}}, \tag{8}$$

该积分在晶胞范围内计算。

2. Scattering rate from multiple impurities within the first Born approximation

现在考虑位于 Born–von Kármán 超胞中位置 $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2,\cdots,\mathbf{r}^{N_{\mathrm{imp}}}$ 的 $N^{\mathrm{sc}}_{\mathrm{imp}}$ 杂质。相应的微扰势是上一节所得各个势的总和， $V=\sum^{N^{\mathrm{sc}}\text{杂质}}_{I=1}V(\mathbf{r};\mathbf{r}_I)$，因此，将方程推广到多个相同杂质的情形可得: (7)

$$g^{\mathrm{imp}}_{mn}(\mathbf{k},\mathbf{q};\{\mathbf{r}_I\})=\frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{4\pi Z}{\Omega_{\mathrm{sc}}}\sum_{\mathbf{G}\neq-\mathbf{q}}\frac{B_{mn,\mathbf{G}}(\mathbf{k},\mathbf{q})}{(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\boldsymbol{\varepsilon}^0\cdot(\mathbf{q}+\mathbf{G})} \times\sum\nolimits_{I=1}^{N^{\mathrm{sc}}_{\mathrm{imp}}}e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}_I}. \tag{9}$$

与该矩阵元相关的从态 $n\mathbf{k}$ 出发的总散射率，可利用散射矩阵的一阶玻恩近似 [50] [方程 (6.1.16) 和 (6.1.32)] 写为：

$$\frac{1}{\tau^{\mathrm{imp}}_{n\mathbf{k}}} = \sum_{m\mathbf{q}} \frac{2\pi}{\hbar} |g^{\mathrm{imp}}_{mn}(\mathbf{k},\mathbf{q};\{\mathbf{r}_I\})|^2 \delta(\epsilon_{n\mathbf{k}} - \epsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}). \quad (10)$$

我们注意到，正如预期的那样，这一表达式是一个广延性无关的量，即它不会随 Born–von Kármán 超胞的大小而变化 [参见公式（17）之后的讨论]。于是，公式（3）中所需的部分散射率定义为：

$$\frac{1}{\tau^{\mathrm{imp}}_{n\mathbf{k}\to m\mathbf{k}+\mathbf{q}}} = \frac{2\pi}{\hbar} |g^{\mathrm{imp}}_{mn}(\mathbf{k},\mathbf{q};\{\mathbf{r}_I\})|^2 \delta(\epsilon_{n\mathbf{k}} - \epsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}). \quad (11)$$

与公式（4）不同，在这些表达式中没有费米-狄拉克占据数。在线性化玻尔兹曼输运方程中，这些占据数会消去；例如，在公式（4）中令 $n_{\mathbf{q}\nu} = 0$ 和 $\omega_{\mathbf{q}\nu} = 0$即可验证这一点。公式（11）中的狄拉克δ函数确保了能量守恒，这与我们考虑固定势导致的散射相一致；也就是说，我们忽略了碰撞时杂质的反冲。

结合公式（9）和公式（11），可得：

$$\frac{1}{\tau^{\mathrm{imp}}_{n\mathbf{k}\to m\mathbf{k}+\mathbf{q}}}(\{\mathbf{r}_i\}) = \frac{2\pi}{\hbar} \left[\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{4\pi Z}{\Omega_{\mathrm{sc}}}\right]^2 \delta(\epsilon_{n\mathbf{k}} - \epsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \times \sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'\neq -\mathbf{q}} \frac{B_{mn,\mathbf{G}}(\mathbf{k},\mathbf{q}) B^*_{mn,\mathbf{G}'}(\mathbf{k},\mathbf{q})}{(\mathbf{Q}\cdot\boldsymbol{\varepsilon}^0\cdot\mathbf{Q})(\mathbf{Q}'\cdot\boldsymbol{\varepsilon}^0\cdot\mathbf{Q}')} \sum_{I,J=1}^{N^{\mathrm{sc}}_{\mathrm{imp}}} e^{i(\mathbf{Q}'\cdot\mathbf{r}_J - \mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_I)}, \quad (12)$$

为方便起见，定义 $\mathbf{Q} = \mathbf{q} + \mathbf{G}$ 和 $\mathbf{Q}' = \mathbf{q} + \mathbf{G}'$。

3. *Kohn-Luttinger ensamble averaging of the scattering rate*

为考虑杂质分布的随机性，我们采用均匀概率分布，按照 Kohn-Luttinger 方法 [51]，对公式（12）中的散射率进行组态平均：

$$\frac{1}{\tau^{\mathrm{imp,ave}}_{n\mathbf{k}\to m\mathbf{k}+\mathbf{q}}} = \int_{\mathrm{sc}} \frac{d\mathbf{r}_1\cdots d\mathbf{r}_{N^{\mathrm{sc}}_{\mathrm{imp}}}}{\Omega_{\mathrm{sc}}^{N^{\mathrm{sc}}_{\mathrm{imp}}}} \frac{1}{\tau^{\mathrm{imp}}_{n\mathbf{k}\to m\mathbf{k}+\mathbf{q}}}(\{\mathbf{r}_i\}). \quad (13)$$

式 (12) 中唯一依赖于杂质位置的项，是第二行中对 I, J 求和的部分。下面，我们通过分离 $I = J$ 项和 $I \neq J$ 项，计算该求和的系综平均：

$$\begin{aligned}
&\int_{\mathrm{sc}} \frac{d\mathbf{r}_1\cdots d\mathbf{r}_{N^{\mathrm{sc}}_{\mathrm{imp}}}}{\Omega_{\mathrm{sc}}^{N_{\mathrm{imp}}}} \sum_{I,J=1}^{N^{\mathrm{sc}}_{\mathrm{imp}}} e^{i(\mathbf{Q}'\cdot\mathbf{r}_J - \mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_I)} \\
&= \frac{N^{\mathrm{sc}}_{\mathrm{imp}}}{\Omega_{\mathrm{sc}}} \int_{\mathrm{sc}} d\mathbf{r}\, e^{i(\mathbf{Q}'-\mathbf{Q})\cdot\mathbf{r}} \\
&+ \frac{N^{\mathrm{sc}}_{\mathrm{imp}}(N^{\mathrm{sc}}_{\mathrm{imp}}-1)}{\Omega^2_{\mathrm{sc}}} \left[\int_{\mathrm{sc}} d\mathbf{r}\, e^{i\mathbf{Q}'\cdot\mathbf{r}}\right]\left[\int_{\mathrm{sc}} d\mathbf{r}\, e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}}\right]. \quad (14)
\end{aligned}$$

等式右侧的两项都需要计算如下类型的积分：

$$\int_{\mathrm{sc}} d\mathbf{r}\, e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}}. \quad (15)$$

当 $\mathbf{Q} = 0$ 时，该积分等于 Ω_{sc}；对于有限的 $\mathbf{Q}$，我们注意到，当 $N_{\mathrm{uc}} \to \infty$ 时，该积分变为狄拉克 δ 函数的傅里叶表示，因此为零。在此极限下，公式（14）化简为：

$$\begin{aligned}
&\int_{\mathrm{sc}} \frac{d\mathbf{r}_1\cdots d\mathbf{r}_{N_{\mathrm{imp}}}}{\Omega_{\mathrm{sc}}^{N^{\mathrm{sc}}_{\mathrm{imp}}}} \sum_{I,J=1}^{N^{\mathrm{sc}}_{\mathrm{imp}}} e^{i(\mathbf{Q}'\cdot\mathbf{r}_J - \mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_I)} \\
&= N^{\mathrm{sc}}_{\mathrm{imp}}\, \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + N^{\mathrm{sc}}_{\mathrm{imp}}(N^{\mathrm{sc}}_{\mathrm{imp}}-1)\, \delta_{\mathbf{G},-\mathbf{q}}\delta_{\mathbf{G}',-\mathbf{q}}, \quad (16)
\end{aligned}$$

将公式（16）和（12）代入公式（13），得到：

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\tau^{\mathrm{imp,ave}}_{n\mathbf{k}\to m\mathbf{k}+\mathbf{q}}} &= \frac{1}{N_{\mathrm{uc}}} N^{\mathrm{uc}}_{\mathrm{imp}} \frac{2\pi}{\hbar} \left[\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{4\pi Z}{\Omega_{\mathrm{uc}}}\right]^2 \\
&\times \sum_{\mathbf{G}\neq -\mathbf{q}} \frac{|B_{mn,\mathbf{G}}(\mathbf{k},\mathbf{q})|^2}{|(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\boldsymbol{\varepsilon}^0\cdot(\mathbf{q}+\mathbf{G})|^2} \delta(\epsilon_{n\mathbf{k}} - \epsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}), \quad (17)
\end{aligned}$$

其中，我们用 $N^{\mathrm{uc}}_{\mathrm{imp}} = N^{\mathrm{sc}}_{\mathrm{imp}}/N_{\mathrm{uc}}$ 表示每个晶胞中的杂质数；$N^{\mathrm{uc}}_{\mathrm{imp}}$ 是一个无量纲量。我们注意到，在实际计算中，公式（17）中的前因子 $1/N_{\mathrm{uc}}$（它也出现在公式（4）的部分载流子-声子散射率中）作为 $\mathbf{k}$ 点权重计入布里渊区求和，因此公式（2）中的求和变为 $N^{-1}_{\mathrm{uc}}\sum_{\mathbf{q}}$，且与 Born–von Kármán 超胞的大小无关。

式（17）给出的散射率与以往工作中采用的其他形式相似，但并不完全相同。例如，它与 Conwell-Weisskopf 公式 [20] 和 Brooks-Herring 公式 [21] 等经典方法不同，因为这里充分考虑了能带结构、Kohn-Sham 轨道重叠以及各向异性介电屏蔽的细节。此外，它与文献 [5]等较新的从头算 方法也有所不同：我们从一开始就考虑了库仑相互作用的长程特性，而不是将其作为临时的 修正项加入。我们的表达式与文献 [14], 给出的公式相似，不同之处在于，我们考虑了杂质势在 Born–von Kármán 超胞上的周期性以及介电张量的各向异性。我们从涉及 Kohn-Luttinger 系综平均的截然不同的视角出发，却得到了与文献 [14] 相似的表达式，这一事实为两种方法都提供了支持。

C. 自由载流子对杂质势的屏蔽

公式（17）给出的载流子-杂质散射率包含一个不可积的奇异 q^{-4} 项（其中$q = |\mathbf{q}|$），将其用于公式（2）的 *ai*BTE 会导致错误结果。这个问题早已被

Conwell 和 Weisskopf [20], 指出，他们引入了红外截断来抑制库仑奇异性。

克服这一困难的正式方法是注意到，电离杂质伴随着自由载流子，而自由载流子会对杂质势产生类金属屏蔽。在托马斯-费米模型中，自由载流子会引入额外的屏蔽

$$\varepsilon_{\mathrm{TF}}(q) = 1 + \frac{q_{\mathrm{TF}}^2}{q^2}, \tag{18}$$

其中 q_{TF} 是托马斯-费米波矢。将这种额外屏蔽与式（17）中的杂质势结合使用，可消除库仑奇点。事实上，暂时忽略$\mathbf{G}$ 向量以及介电张量的各向异性后，自由载流子屏蔽会将式（17）的分母修改如下：

$$\frac{1}{(\varepsilon^0 q^2)^2} \quad \longrightarrow \quad \frac{1}{[\varepsilon_{\mathrm{TF}}(q)\varepsilon^0 q^2]^2} = \frac{1}{[\varepsilon^0(q^2+q_{\mathrm{TF}}^2)]^2}, \tag{19}$$

在长波长极限下，该式趋于有限值 $1/(\varepsilon^0 q_{\mathrm{TF}}^2)^2$ 。

为在计算中纳入自由载流子屏蔽，同时考虑能带结构和有效质量的所有细节，我们遵循参考文献 [52], 采用林德哈德介电函数而非托马斯-费米模型。参考文献 [14]也采用了相同的方法。林德哈德介电函数定义如下：

$$\varepsilon_{\mathrm{L}}(q) = 1 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{4\pi}{q^2}\frac{2}{N_{\mathrm{uc}}\Omega_{\mathrm{uc}}}\sum_{n\mathbf{k}}\frac{f^0_{n\mathbf{k}+\mathbf{q}} - f^0_{n\mathbf{k}}}{\epsilon_{n\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{n\mathbf{k}}}. \tag{20}$$

由于掺杂半导体中的自由载流子密度通常较低，我们只需要该表达式的长波长极限。在此极限下，$(f^0_{n\mathbf{k}+\mathbf{q}} - f^0_{n\mathbf{k}})/(\epsilon_{n\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{n\mathbf{k}}) = \partial f^0_{n\mathbf{k}}/\partial\epsilon_{n\mathbf{k}}$，因此我们可以写成：

$$\varepsilon_{\mathrm{L}}(q) = 1 + \frac{q_{\mathrm{TF}}^2}{q^2}, \tag{21}$$

引入有效托马斯-费米矢量：

$$q_{\mathrm{TF}} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2\cdot 4\pi}{N_{\mathrm{uc}}\Omega_{\mathrm{uc}}}\sum_{n\mathbf{k}}\left|\frac{\partial f^0_{n\mathbf{k}}}{\partial\epsilon_{n\mathbf{k}}}\right|. \tag{22}$$

对于抛物能带，公式（21）在相应的温度极限下可化简为托马斯-费米模型或德拜模型。自由载流子屏蔽为绝缘半导体的介电屏蔽提供了一种额外的屏蔽机制；在我们的计算中，通过将公式（17）中的 $\boldsymbol{\varepsilon}^0$ 替换为总介电函数来计入这一机制：

$$\boldsymbol{\varepsilon}^0 \quad \longrightarrow \quad \boldsymbol{\varepsilon}^0 + \mathbf{1}\frac{q_{\mathrm{TF}}^2}{q^2}, \tag{23}$$

其中$\mathbf{1}$ 表示 3×3 单位矩阵。值得注意的是，这种改进的屏蔽描述通过费米-狄拉克占据数（它们参与有效托马斯-费米波矢的定义，见式（22））纳入了温度效应。

D. 马蒂森定则

马蒂森定则 [46] 广泛用于解释输运测量。在半导体载流子输运的背景下，该定则可表述如下：不同散射通道对迁移率的贡献，可通过将各自迁移率的倒数相加得到。对于载流子-声子散射和杂质-声子散射，有：

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{\mathrm{ph}}} + \frac{1}{\mu_{\mathrm{imp}}}. \tag{24}$$

在第 IV 节中，我们将通过比较采用包含声子和杂质的完整 *ai*BTE 计算得到的迁移率数据，与分别考虑这两个散射通道并根据公式（24）计算迁移率所得的预测结果，来量化这一近似的可靠性。我们将表明，对于本文考察的示例，该定则不具备预测能力。

从形式上看，公式（24）所表达的规则显然与如何将总散射率表示为各个速率之和有关，见公式（3）。这种表示方式的依据是：根据微扰理论的一阶近似，不同的散射通道不会相互混合。然而，很容易看出，即使公式（3）是一个很好的近似，速率的可加性也并不意味着公式（24）所表达的马蒂森规则。为理解这一点，我们注意到，公式（2）中的 *ai*BTE 可以改写为如下形式的线性方程组：

$$A \times \{\partial_{E_\beta} f_{n\mathbf{k}}\} = b, \tag{25}$$

其中，矩阵 A 包含部分散射率 $\tau_n^{-1}{}_{\mathbf{k}\to n'\mathbf{k}'}$，向量 b 包含公式（2）左侧的漂移项，而 $\{\partial_{E_\beta} f_{n\mathbf{k}}\}$ 表示解向量。若将矩阵 A 分解为载流子—声子散射和载流子—杂质散射各自的贡献，分别记为 A_{ph} 和 A_{imp}，则立即可见：

$$\{\partial_{E_\beta} f_{n\mathbf{k}}\} = (A_{\mathrm{ph}} + A_{\mathrm{imp}})^{-1} b \neq A_{\mathrm{ph}}^{-1} b + A_{\mathrm{imp}}^{-1} b, \tag{26}$$

因此，散射率的可加性并不意味着马蒂森定则。通过考虑对 *ai*BTE 采用自能弛豫时间近似，可以更明确地说明这一点。该近似忽略公式（2）右侧的第一项，并得到以下迁移率表达式：

$$\mu_{\alpha\beta} = -\frac{e}{\Omega_{\mathrm{uc}} n_{\mathrm{c}}}\frac{2}{N_{\mathrm{uc}}}\sum_{n\mathbf{k}}\frac{\partial f^0_{n\mathbf{k}}}{\partial\epsilon_{n\mathbf{k}}} v^\alpha_{n\mathbf{k}} v^\beta_{n\mathbf{k}} \times \frac{1}{\dfrac{1}{\tau^{\mathrm{ph}}_{n\mathbf{k}}} + \dfrac{1}{\tau^{\mathrm{imp}}_{n\mathbf{k}}}}. \tag{27}$$

表 I. 本研究所用的计算参数：实验晶格常数、平面波动能截断以及四极张量的非零分量，均选取为与参考文献 [58] 一致。

	硅	3C-SiC	磷化镓
晶格常数（Å）	5.43	4.36	5.45
平面波动能截断（eV）	544	1088	1088
Q_{κ_1}	11.83	7.41	13.72
Q_{κ_2}	-11.83	-2.63	-6.92
粗略**k** 和**q** 网格	12^3	12^3	12^3
精细**k** 和**q** 电子网格	100^3	180^3	100^3
精细**k** 和**q** 空穴网格	100^3	100^3	100^3

要使该表达式适用于 Matthiessen 公式，散射率必须与电子态无关，例如 $\tau_{\text{声子}\,n\mathbf{k}} = \tau_{\text{声子}}$ 和 $\tau_{n\,\mathbf{k}}^{\text{imp}} = \tau_{\text{杂质}}$。但大多数半导体通常并非如此。Matthiessen 公式适用的另一种特殊情况是某一种散射机制占主导。例如，在公式（27）中，当 $\tau_{n\,\mathbf{k}}^{\text{ph}} \gg \tau_{\text{杂质}\,n\mathbf{k}}$时，该表达式便简化为声子限制迁移率。从这个意义上说，马蒂森定则是一个简单的插值公式，用于描述声子限制迁移率和杂质限制迁移率这两种极限情况之间的过渡。我们将在第 IV 节中定量分析这些方面。

III. 计算方法

所有计算均使用 Quantum ESPRESSO 材料模拟套件 [53], 、EPW代码 [38], 和 Wannier90代码 [54]完成。我们采用 PBE交换-相关泛函 [55] ，以及来自 PseudoDojo 存储库 [56, 57]的优化范数守恒 Vanderbilt（ONCV）赝势。为与先前工作保持一致，我们使用硅、碳化硅和磷化镓在室温下的实验晶格常数，以及文献 [58]中报告的平面波动能截断和四极张量。我们仅对价带考虑自旋轨道耦合，以捕捉价带顶的分裂。主要计算参数汇总于表 I。

我们采用有限差分法计算有效质量张量，波矢增量为 $0.01 \times 2\pi/a$，其中 a是表 I 中报告的晶格常数。使用平方收敛阈值10^{-16} Ry²计算动力学矩阵、自洽势的变化以及振动本征频率和本征模。该阈值指连续两次迭代之间势变化的改变量在晶胞内的平均值。首先使用 EPW代码在粗波矢网格上计算电子能量、声子频率和电子-声子矩阵元。随后，使用 Wannier-Fourier 插值 [33, 34]将电子哈密顿量、动力学矩阵和电子-声子矩阵元插值到精细布里渊区网格上。长程采用偶极和四极修正以改善电子-声子矩阵元的插值 [47–49, 58, 59]。

计算载流子迁移率时，只需考虑能带极值附近窄能量窗口内的态。我们发现，对于本研究所考虑的温度范围（最高 500 K），400 meV 的窗口足以使电子迁移率收敛，而 300 meV 的窗口足以使空穴迁移率收敛。在 300 K 时，对电子和空穴均使用 200 meV 的窗口即可获得收敛结果。

为计算精细布里渊区网格中式（17）所需的重叠矩阵 $B_{mn,\mathbf{G}}(\mathbf{k},\mathbf{q})$，我们遵循文献 [47] 中的步骤，并将其近似为：

$$B_{mn,\mathbf{G}}(\mathbf{k},\mathbf{q}) \approx \left[U(\mathbf{k}+\mathbf{q})U^{\dagger}(\mathbf{k})\right]_{mn}, \tag{28}$$

其中，酉矩阵 $U_{mn}(\mathbf{k})$ 是将插值哈密顿量对角化到精细网格波矢 $\mathbf{k}$ 的矩阵。该近似的依据是，式（17）中的载流子-杂质矩阵元在 $\mathbf{q}+\mathbf{G} = 0$ 处有很强的峰值。

式（4）和式（17）中出现的狄拉克δ函数采用带有较小展宽参数的高斯函数计算。结果对该参数的选择较为敏感，因此我们采用自适应展宽来加快收敛。文献 [6, 58, 60] 讨论了声子-载流子散射率的自适应展宽步骤，该步骤涉及所谓的 III 型积分。载流子-杂质散射率的计算则涉及以下形式的 II 型积分：

$$I_{n\mathbf{k}}^{\text{II}} = \sum_m \int \frac{d\mathbf{q}}{\Omega_{\text{BZ}}} f_{mn}(\mathbf{k},\mathbf{q})\,\delta(\epsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{n\mathbf{k}}), \tag{29}$$

其中 Ω_{BZ} 为布里渊区的体积。在这种情况下，可以通过采用状态依赖宽度 $\sigma_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}$实现自适应展宽。我们遵循文献 [60],中的步骤，得到：

$$\sigma_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}} = \frac{\alpha}{3}\sum_{i=1}^{3} \mathbf{v}_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}} \cdot \frac{\mathbf{b}_i}{N_i}, \tag{30}$$

其中 $\mathbf{v}_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ 为能带速度，$\mathbf{b}_i$ 为倒易晶格的一个原始矢量，N_i 表示沿$\mathbf{b}_i$方向的**k**点数。系数 α 为可调参数。先前的研究在计算电子-声子散射率 [6, 58]时采用了 $\alpha = 0.29$。我们通过比较固定展宽和可变展宽计算，进行了详细的收敛性测试，发现 $\alpha = 0$取 0.1–0.3 时结果相近。为简便起见，本研究采用与先前研究相同的 $\alpha = 0.29$ 。

原则上，我们可以分别设定杂质浓度和载流子浓度来计算载流子迁移率。例如，研究半导体的补偿掺杂就需要这样做。为了使我们的结果尽可能具有普适性

，本文选择关注较为简单的情形，即每个杂质产生一个自由载流子，因此我们将载流子密度设为与杂质浓度相等。我们不考虑低温下的载流子冻结，因为这需要了解缺陷能级。在我们的计算中，载流子浓度主要用于调节式（22）中的有效托马斯-费米屏蔽波矢。

IV. 结果与讨论

A. 电子结构

鉴于有效质量在迁移率计算中的重要性，本节简要回顾硅、碳化硅和磷化镓的能带结构与有效质量。表 II 列出了我们计算得到的方向有效质量。空穴质量分别给出了重空穴（hh）能带、轻空穴（lh）能带以及自旋轨道分裂带（so）的数值。纵向（||）和横向（⊥）电子质量对应于椭球形导带极值的主轴。

从表 II 可以看出，对于本研究考察的所有化合物，轻空穴和分裂带空穴的质量都相当各向同性。对于重空穴质量， Γ-X 方向（[100]晶向）上的质量最轻，而沿 Γ-K（[110]）和 Γ-L（[111]）方向的质量则明显更大。同样，在此处考察的所有化合物中，纵向电子质量都明显大于相应的横向质量，这符合预期。在碳化硅、磷化镓和硅中，碳化硅的空穴质量最大；而磷化镓的电子质量最大。

我们计算得到的有效质量与此前基于 DFT 水平的计算结果 [10] 以及此前基于 GW 水平的计算结果 [10]非常吻合。与实验数据比较时，从表 II 可以看出，我们的电子有效质量与相应的实验值相差不到 10%；考虑到我们采用的是 DFT/PBE，这一结果令人瞩目。

对于空穴质量，我们的计算结果也与实验结果吻合良好。这里需要强调的是，通常引用的实验值并非有效质量，而是回旋质量；回旋质量取决于磁场方向，列于表 II 中。这些回旋质量对应于各方向质量的平均值，不能直接与密度泛函理论计算结果进行比较。为提取正确的方向有效质量，对于硅，我们采用了根据实验回旋数据拟合的 Dresselhaus $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 模型。在该模型中，重空穴和

表 II. 硅、3C-SiC 和磷化镓的计算能带有效质量、带隙、高频介电常数和静态介电常数。所有计算均在 DFT/PBE 框架下进行。实验数据来源于 (a) [61]和 [62], (b) [63], (c) [64],(d) [65], (e) [66], (f) [67], (g) [68], (h) [69], (i) [70], (j) [71], (k) [72], (l) [73]。所有质量均以电子质量为单位。带隙的单位为 eV。标注为“Dresselhaus”的行表示根据参考文献 [61] 中的实验回旋数据拟合 Dresselhaus 模型所得的有效质量。

本工作		Si	SiC	GaP
m^*_{hh}	Γ-X	0.260	0.592	0.374
	Γ-K	0.550	1.412	0.837
	Γ-L	0.655	1.646	1.091
m^*_{lh}	Γ-X	0.189	0.423	0.143
	Γ-K	0.143	0.328	0.125
	Γ-L	0.134	0.309	0.117
m^*_{so}	Γ-X	0.225	0.490	0.213
	Γ-K	0.223	0.472	0.217
	Γ-L	0.214	0.436	0.206
$m^*_{\mathrm{e}\,\parallel}$		0.959	0.672	1.069
$m^*_{\mathrm{e}\,\perp}$		0.196	0.230	0.232
E_{g}		0.554	1.359	1.566
ε^{∞}		13.00	6.93	10.53
ε^{0}		13.00	10.23	12.57
实验		**Si**	**SiC**	**GaP**
m^*_{hh}	**硼**沿 [001]	0.46[a]		
	硼沿 [110]	0.53[a]		
	硼沿 [111]	0.56[a]		0.54[c]
	Dresselhaus Γ-X	0.40		
	Dresselhaus Γ-K	0.56		
	Dresselhaus Γ-L	0.62		
m^*_{lh}	硼</style}沿着 [001]	0.171[a]	0.45[b]	
	硼沿 [110]	0.163[a]		
	硼沿 [111]	0.160[a]		0.16[c]
	Dresselhaus Γ-X	0.18		
	Dresselhaus Γ-K	0.16		
	Dresselhaus Γ-L	0.15		
$m^*_{\mathrm{e}\,\parallel}$		0.97[a]	0.68[d]	1.15[c], 2.0[k]
$m^*_{\mathrm{e}\,\perp}$		0.19[a]	0.25[d]	0.21[c], 0.25[k]
E_{g}		1.13[f]	2.42[g]	2.26[h]
ε^{∞}		11.7[i]	6.52[j]	9.11[j]
ε^{0}		11.7[i]	9.72[j]	11.1[j]

轻空穴质量参数化如下：

$$\epsilon_{\mathrm{hh}}(\mathbf{k}) = Ak^2 + [B^2k^4 + C^2(k_x^2k_y^2 + k_y^2k_z^2 + k_z^2k_x^2)]^{1/2}, \tag{31}$$

$$\epsilon_{\mathrm{lh}}(\mathbf{k}) = Ak^2 - [B^2k^4 + C^2(k_x^2k_y^2 + k_y^2k_z^2 + k_z^2k_x^2)]^{1/2}, \tag{32}$$

其中 $k = |\mathbf{k}|$，系数 A、 B 和 C 分别为 $-4.1\,\hbar^2/2m_{\mathrm{e}}$、 $-1.6\,\hbar^2/2m_{\mathrm{e}}$ 和 $3.3\,\hbar^2/2m_{\mathrm{e}}$ [61]。根据这一参数化方法，我们得到了表 II 中“Dresselhaus”关键词下报告的有效质量。从该表可以看出，在

硅的情况下，轻空穴和重空穴的质量与我们的计算结果接近，但$\Gamma - X$重空穴有效质量除外，其值为实验值的65%[10]。

如预期，由于低估了带隙，我们计算得到的介电常数最多高估实验值15% [70, 71]。在第IV节E中，我们讨论如何通过对理论有效质量和介电常数引入事后修正来改进计算迁移率。

B. 载流子迁移率

1. *Silicon*

图1展示了我们的硅计算迁移率与现有实验数据的比较，比较结果随温度和杂质浓度变化而变化。不考虑载流子-杂质散射时，[图（a）和（b）中的黑线] 迁移率随温度迅速下降，符合预期。我们得到电子和空穴的温度斜率（β 以 $\mu \sim T^{\beta}$ 为单位）分别为 -2.1 和 -2.4 ，与先前的研究结果 [10, 58]一致。加入载流子-杂质散射后，在杂质浓度为 1.75×10^{16} cm^{-3} [时，硅在室温下的电子迁移率从1381 cm^2/Vs降至1153 cm^2/Vs]图（a）中的蓝线[2]；在杂质浓度为 1.3×10^{17} cm^{-3} [/Vs时，进一步降至812 cm]/Vs[2]图（a）中的红线。[2]同样，在不存在杂质时，硅在室温下的空穴迁移率为600 cm4×10^{16} / Vs；当杂质浓度为2.$^{-3}$[cm], 时，降至517 cm^2/Vs 0×10^{17} 图（b）中的蓝线[2]；在杂质浓度为2. [cm]/Vs时，降至359 cm/Vs图（b）中的红线。

我们对温度依赖的电子和空穴迁移率所做的计算表明，在存在杂质散射时，单一幂律已不再适用。参考文献 [74–77], 的实验数据也呈现出这一点，这些数据在图1中以空心圆表示。值得注意的是，我们的计算结果在较宽的温度范围内与实验结果吻合良好。在低温下，由于载流子—杂质散射占主导，吻合程度略有下降。这种现象可能与我们的计算假设所有施主和受主在所有温度下均完全电离有关；因此，我们忽略了载流子冻结，可能高估了低温下的杂质浓度。在附录A中我们将展示，考虑杂质部分电离的影响后，低温和高杂质浓度下的实验吻合度会有所提高。

图1(c)展示了硅的室温电子迁移率随杂质浓度的变化。在杂质浓度达到 10^{16} cm^{-3} 之前，电子迁移率对杂质浓度相对不敏感。当掺杂浓度接近 10^{17} cm^{-3} 时，电子迁移率会急剧下降。直到这一浓度，我们的计算结果（蓝线）与实验数据（黑色空心圆）非常吻合。当杂质浓度高于10^{18} cm^{-3}时，尽管与实验结果仍然吻合良好，但我们倾向于略微高估测得的电子迁移率。这可能是由两种效应导致的：（i）我们的理论形式未考虑在高杂质浓度下变得重要的多重散射事件；（ii）我们的计算未纳入自由载流子等离激元引起的散射，而如参考文献 [12, 23] 所示，这种散射在高载流子密度下主导迁移率。参考文献 [14] 中也观察到了类似的高估现象。

图1(d)显示了硅的室温空穴迁移率随杂质浓度的变化。与电子的情况一样，在整个掺杂范围内，计算结果（蓝线）与实验结果（黑色空心圆）总体吻合良好。需要强调的是，图1(c)和图1(d)的纵轴刻度不同，而且在高杂质浓度下，理论与实验的偏差以绝对值计在两图中相近。在低杂质浓度下，我们的计算结果略微高估了实验数据。这一现象可归因于我们的轻空穴有效质量小于实验值。

2. *Silicon carbide*

图2展示了我们计算得到的3C-SiC迁移率随温度和杂质浓度的变化，并将其与文献 [24, 78–84]中的实验数据进行了比较。对于3C-SiC，由于在硅或6H-SiC等晶格失配的生长衬底上会形成大量线缺陷 [83, 85], , 与实验结果进行比较较为复杂，这使得难以获得无缺陷样品的数据。此外，大多数实验数据来自共掺杂样品，其杂质浓度和载流子浓度更难估算。

在没有杂质散射的情况下，[图(a)中的黑线], 显示，碳化硅较低的电子有效质量使其理论迁移率非常高：100 K时最高可达33000 cm^2/Vs，室温时最高可达2000 cm^2/Vs。这些高迁移率与此前的理论结果一致 [58]。在这种情况下，我们计算得到电子温度指数 $\beta = -2.9$。

在图2(a)中，我们将计算结果（蓝线）与文献 [78] 报道的数据（红色空心圆）进行了比较。在该研究中，他们合成了具有 n型杂质密度为5.0×10^{16} cm^{-3}的3C-SiC，并测得100 K和300 K时的电子迁移率分别为2040 cm^2/Vs和584 cm^2/Vs。在我们的计算中，采用相同的杂质浓度时，得到100 K和300 K时的迁移率分别为2773 cm^2/Vs和1369 cm^2/Vs；因此，我们对实验数据的估计高出30%–230%。

在图2(b)中，我们展示了计算得到的3C-SiC空穴迁移率随温度的变化。在不存在杂质的情况下（黑线），迁移率会降低

，其温度指数为 $\beta = -2.1$。在这种情况下，我们未能找到未补偿样品的实验数据进行比较。考虑杂质浓度为 10^{18} cm^{-3}时的杂质散射后，我们发现低温下的迁移率显著降低（蓝线），从1373 cm^2/Vs降至148 cm^2/Vs。在300 K时，迁移率从不含杂质时的165 cm^2/Vs降至81 cm^2/Vs，与文献 [84]报道的50 cm^2/Vs测量值相当吻合。

图2的(c)和(d)面板分别展示了室温下电子和空穴迁移率随杂质浓度的变化。在低电离施主浓度（10^{14} cm^{-3}）下计算得到的电子迁移率（蓝线）为2048 cm^2/Vs，显著高于Ref. [79] 测得的1000 cm^2/Vs（黑色空心符号）。然而，在浓度高于10^{18} cm^{-3} [24, 80, 86]的范围内，我们的计算结果更接近实验数据。

如表II所示，由于空穴质量大得多，3C-SiC的空穴迁移率显著低于电子迁移率，这符合预期。在低掺杂条件下，我们的计算结果（蓝线）给出的迁移率为164 cm^2/Vs，而在 p-沟道3C-SiC器件中测得的迁移率为220 cm^2/Vs [82]（黑色空心符号）。我们注意到，(c)和(d)面板的纵轴刻度不同，并且相对于实验结果而言，我们计算得到的空穴迁移率与实验的符合程度更好。特别是，我们的空穴迁移率数据恰好位于(d)面板所示实验趋势的中间。

3. Gallium phosphide

图3展示了我们对磷化镓进行的迁移率计算，以及与实验数据的比较。面板 (a) 中给出了计算得到的电子迁移率随温度的变化。在没有杂质的情况下，计算得到的电子迁移率（黑线）随温度按指数 $\beta = -2.2$ 下降；100 K 和 300 K 时的计算迁移率分别为 4293 cm^2/Vs 和 328 cm^2/Vs。考虑杂质散射的影响后（蓝线），迁移率显著下降；当杂质浓度为 2.5×10^{18} cm^{-3} 时，室温下迁移率达到 157 cm^2/Vs。这一数值与 Ref. [87] 测得的 100 cm^2/Vs 迁移率（蓝色空心圆）相当吻合。值得注意的是，尽管磷化镓的电子有效质量与硅相近，其电子迁移率却显著低于硅。我们将在第IV C节说明，这种差异源于电子在磷化镓中还会经历额外的极性声子散射，而硅中不存在这种散射。

图 3(b) 显示了计算得到的声子限制空穴迁移率（黑线）、纳入杂质散射后计算得到的迁移率（蓝线）以及实验数据（红色空心圆）。声子限制空穴迁移率随温度升高而降低，其指数为$\beta = -2.5$。在不存在杂质的情况下，计算得到的迁移率在 100 K 时为 5096 cm^2/Vs，在 300 K 时为 252 cm^2/Vs。纳入浓度为 2×10^{18} cm^{-3} 的杂质散射后，室温下的迁移率降至 124 cm^2/Vs，与文献 [87] 报道的实测值 90 cm^2/Vs 符合良好。

图 3 的 (c) 面板显示了磷化镓室温下的电子迁移率随杂质浓度的变化。在没有杂质散射的情况下，我们计算得到的迁移率为 328 cm^2/Vs（蓝线），与参考文献 [88] 中超纯样品测得的最大值 258 cm^2/Vs（黑色空心符号）相当吻合。在中等掺杂区间，我们计算得到的电子迁移率比实验数据高出两倍 [87–90], ，但在高掺杂水平下，两者的一致性有所改善。

图 3(d) 显示了磷化镓室温下的空穴迁移率随杂质浓度的变化。在低杂质浓度下，计算得到的空穴迁移率为 269 cm^2/Vs；当浓度达到 10^{19} cm^{-3} 时，迁移率降至 94 cm^2/Vs（蓝线）。在相同掺杂范围内，我们的计算结果与测得的最高空穴迁移率相差不到两倍 [87, 91, 92]（黑色空心符号）。值得注意的是，在很宽的温度和杂质浓度范围内，磷化镓的电子和空穴迁移率都非常相近（无论实验结果还是我们的计算结果均如此）；因此，磷化镓是一种电子和空穴输运性能均衡的双极性半导体。

C. 载流子散射率

本节分析并比较硅、碳化硅和磷化镓中载流子-声子过程与载流子-杂质过程产生的散射率。基于抛物线能带近似的载流子-杂质散射 Brooks-Herring 模型 [21], 预测，散射率随 $\epsilon^{-3/2}$变化，其中 ϵ 是相对于能带极值的电子本征值。这一趋势源于两种相互竞争的效应：初态能量高于能带底时，散射相空间随 $\epsilon^{1/2}$增大；与此同时，式（17）给出的载流子-杂质矩阵元的模平方则随 $1/q^4$减小，其量级为 ϵ^{-2}。这一简单趋势与非极性光学散射和声学声子散射的预期相反，后两者通常随能量增加而增强。

图4显示了硅中空穴和电子的散射率 $\tau_n^{-1}{}_{\mathbf{k}}$ [面板（a）和（b）], 碳化硅中 [面板（c）和（d）], 以及磷化镓中 [面板（e）和（f）]的散射率。为保持一致，在所有情况下，我们均将杂质浓度设为 10^{17} cm^{-3} ，该值处于图1—3所考察范围的中间，并将温度设为300 K。与上述讨论一致，随着远离能带极值，载流子-杂质散射率降低，而载流子-声子散射率升高。在所研究的两种极性半导体——碳化硅和磷化镓中，我们还观察到载流子-声子散射率会突然跃升，

这一现象发生在载流子能量达到纵向光学声子发射阈值时，从而激活极性声子散射 [47]。

图4(a)和(b)显示，对于硅，带边附近的载流子-电离杂质散射率比载流子-声子散射率高一个数量级（杂质浓度为10^{17} cm^{-3}）。载流子引起的额外散射使电子和空穴的迁移率均降低了 $\sim$ 30%，这表明在此杂质浓度下，杂质散射的影响显著。图(b)中可见，能量约为150 meV处载流子-电子散射率的上升，对应于两个最低导带之间的带间散射。

图4(c)和(d)显示了碳化硅中的散射率。与硅不同，这里电子和空穴的散射率差异显著。对于空穴，带边附近的载流子-声子散射率与载流子-杂质散射率大小相当；而对于电子，载流子-杂质散射占主导。这种差异反映在计算得到的迁移率中：载流子-杂质散射使空穴的声子限制迁移率降低了 $\sim$ 20%，使电子的声子限制迁移率降低了 $\sim$ 50%（杂质浓度为 10^{17} cm^{-3}）。

磷化镓的数据如图4(e)和(f)所示。在这种情况下，载流子-声子散射率与载流子-杂质散射率相当。因此，与不考虑杂质散射时的迁移率相比，迁移率降低了 $\sim$10 %。

D. 偏离马蒂森定则

在第 IV 节 D 中，我们讨论了马蒂森定则在形式上只有在散射率是与状态无关的常数，或者某一种散射机制占主导地位、其他机制均可忽略时才成立。为定量检验这一推理，我们在图 5 中明确评估了马蒂森规则的预测准确度。

在这项检验中，我们通过考虑以下四种情形来计算硅、碳化硅和磷化镓的迁移率：(i) 声子限制迁移率 μ_{ph}（即不考虑载流子-杂质散射）；(ii) 杂质限制迁移率 μ_{imp}（即不考虑载流子-声子散射）；(iii) 根据马蒂森定则得到的迁移率，即使用 $1/\mu_{\mathrm{M}} = 1/\mu_{\mathrm{ph}} + 1/\mu_{\mathrm{imp}}$ 合并情形 (i) 和 (ii)；(iv) 通过纳入载流子-声子散射和载流子-杂质散射，使用 aiBTE 计算得到的迁移率 μ。

在 (a)、(c) 和 (e) 图中，我们分别看到硅、碳化硅和磷化镓的这一对比随温度的变化。如预期，在所有情况下，声子限制迁移率（黑线）都随温度升高而降低，而杂质限制迁移率（红线）则随温度升高而增加。二者结合后形成典型的平滑峰值在硅和碳化硅的情况下，这一点最为明显。在这些图中，蓝色虚线表示根据马蒂森定则得到的结果，蓝色实线则表示完整的 aiBTE 解。可以看到，马蒂森规则往往会高估 aiBTE 迁移率；当声子和杂质对迁移率降低的贡献相近时，这种偏差尤为显著。为了量化 aiBTE 计算结果与马蒂森规则结果之间的偏差，我们在图 5 的 (b)、(d) 和 (f) 图中展示了两者比值随温度的变化。在所有情况下，使用马蒂森定则都会使迁移率最多被高估 50%；对于输运性质的预测计算而言，这一误差相当显著。更重要的是，对于本研究考察的化合物（硅、碳化硅和磷化镓），使用马蒂森定则会使计算迁移率与实验数据之间的吻合度变差。

基于这些发现，我们提醒不要在未来的从头算载流子迁移率计算中使用马蒂森定则。

E. 提升 aiBTE的预测能力

本节中，我们通过克服密度泛函理论的两项常见局限，探讨提升 aiBTE预测准确度的简单方法。

第一项局限是，密度泛函理论的带隙问题通常会导致介电屏蔽被高估。因此，在密度泛函理论 [35, 93], 中，载流子-声子矩阵元和载流子-杂质矩阵元往往都被低估，而迁移率往往被高估。参考文献 [58] 表明，对于一组由十种半导体组成的样本，这种影响会使迁移率高估实验数据，最高可达两倍。为减轻这一影响，我们研究了对矩阵元进行简单缩放修正的方法，如下所示:

$$g^{\mathrm{corr}}_{mn\nu}(\mathbf{k},\mathbf{q}) = \frac{\varepsilon_{\mathrm{DFT}}}{\varepsilon_{\mathrm{exp}}} g^{\mathrm{DFT}}_{mn\nu}(\mathbf{k},\mathbf{q}), \tag{33}$$

其中，ϵ_{DFT} 是我们的计算值，ϵ_{exp} 是实验值。对于载流子-声子矩阵元，我们采用高频介电常数，这与参考文献 [10], 中的做法相同；对于载流子-杂质矩阵元，则采用静态介电常数 [，见式（9）]。对于本研究中考察的系统，这种方法是合理的，因为大多数散射过程都发生在能带极值附近，因此涉及较小的散射波矢$\mathbf{q}$，这也证明了仅对长波长下的屏蔽进行重新缩放是合理的。

密度泛函理论计算的第二个局限在于能带曲率不准确，这也与带隙问题有关，导致载流子有效质量存在轻微误差。通过进行 GW 计算可以克服这一局限，但在本研究中，我们探讨了一种更简单的质量缩放方法。

根据德鲁德公式，载流子迁移率与有效质量成反比。基于

这一观察，我们考虑以下缩放修正，并将其直接应用于计算得到的迁移率：

$$\mu_{\rm corr} = \frac{m^*_{\rm DFT}}{m^*_{\rm exp}}\mu_{\rm DFT}, \tag{34}$$

其中所有质量均为各向同性平均值。

本文考察的三种化合物均具有椭球形导带极值，因此可以按如下方式计算各向同性有效质量的平均值：

$$m^* = 3(1/m^*_{\parallel} + 2/m^*_{\perp})^{-1}. \tag{35}$$

由于 Γ 处存在能带简并，而且实验数据通常是针对给定磁场方向而非晶向报告的，因此空穴有效质量平均值的计算更加复杂（见第 IVA 节）。对于硅，我们使用从 Dresselhaus 模型中提取的数值来计算平均质量（见第 IV A 节）。经过这一平均过程后，按照参考文献 [58] 计算空穴有效质量：

$$m^* = \frac{m^{*,5/2}_{\rm hh} + m^{*,5/2}_{\rm lh}}{m^{*,3/2}_{\rm hh} + m^{*,3/2}_{\rm lh}}, \tag{36}$$

其中右端的所有量均为 k 空间中的球面平均值。对于碳化硅和磷化镓，我们并不了解类似于 Dresselhaus 模型的参数化方法，因此不研究这两种情况下的质量修正。

应用上述修正后得到的载流子迁移率如图6所示。所有情况下，我们均使用表 II 中报告的实验介电常数。

图 (a) 和 (b) 展示了我们对硅的计算结果。对硅（Si）电子迁移率的屏蔽修正，使低杂质浓度下的计算值从 1381 cm^2/Vs 降至 1133 cm^2/Vs。这一降低导致计算值比实验值低约 20%。在较高杂质浓度下，修正后的迁移率再次与实验结果吻合良好。硅（Si）电子有效质量的修正很小，不会影响迁移率。对于空穴，屏蔽修正和质量修正显著改善了理论与实验的一致性（我们计算得到的平均空穴有效质量为 $0.43\ m_{\rm e}$，实验值为 $0.48\ m_{\rm e}$）。事实上，在低杂质浓度下，我们得到的空穴迁移率为 463 cm^2/Vs，处于测量值 450 至 500 cm^2/Vs[76, 77] 的范围内。在较高杂质浓度下，这种改善也很明显。

碳化硅的结果显示在图6的(c)和(d)面板中。在这种情况下，我们发现，在低杂质浓度下，屏蔽和质量修正并未显著改善与实验结果的一致性。具体而言，屏蔽修正使电子迁移率从2047 cm^2/Vs降至1815 cm^2/Vs，而质量修正又将该值进一步降至1688 cm^2/Vs。尽管进行了这些修正，计算得到的电子迁移率仍然约高出两倍。其他散射机制（例如位错）可能也会导致这一差异减小。在空穴迁移率方面，屏蔽修正使低杂质浓度下的计算值从164 cm^2/Vs降至148 cm^2/Vs；与实验值 [81–84]的较大分散范围相比，这一变化并不显著。

如图6(e)和(f)所示，对于磷化镓，屏蔽修正似乎是有效的。应用屏蔽修正后，低杂质浓度下的电子迁移率从 326 cm^2/Vs 降至 243 cm^2/Vs。该数值与实验数据更加吻合。在较高杂质浓度下，与实验的吻合度也有所提高。磷化镓的电子有效质量修正幅度较小，因此迁移率变化并不显著。空穴的屏蔽修正使计算数据更接近实验结果。具体而言，在低杂质浓度下，空穴迁移率从 269 cm^2/Vs 降至 226 cm^2/Vs。

这项分析的主要结论是，对于本研究考察的化合物，散射矩阵元的屏蔽修正提高了理论与实验结果的一致性。基于上述观察，我们建议在今后采用从头算计算输运性质时，可利用屏蔽修正和质量修正进行不确定性量化。

V. 结论

在本研究中，我们利用从头算玻尔兹曼输运方程，对半导体中的载流子迁移率进行了非经验计算，其中包括声子和电离杂质引起的载流子散射。为此，我们开发了一种从头算形式体系，将电离杂质散射纳入基于 Wannier-Fourier 插值的输运流程，并在 EPW代码中加以实现。

我们将电离杂质描述为随机分布的库仑散射体，并采用 Kohn-Luttinger 系综平均程序获得载流子弛豫时间。我们还在无参数有效 Thomas-Fermi 模型中纳入了自由载流子对杂质势的屏蔽作用。

我们通过对三种常见半导体，即硅、3C-SiC 和磷化镓的电子和空穴迁移率进行一系列广泛计算，验证了我们的方法。在所有情况下，我们都发现计算结果与实验数据具有相当好的一致性；唯一可能的例外是 SiC 中的电子迁移率，这很可能是由于实际样品中线缺陷导致的额外散射而降低。我们的计算结果与实验数据高度吻合，无论是随温度变化（杂质浓度固定），还是随杂质浓度变化（温度固定）。

在高杂质浓度和低温下，杂质散射被发现占主导地位，超过声子散射。在前一种情况下，载流子的热分布

函数在带边附近达到峰值，因此杂质引起的小$\mathbf{q}$ 弹性散射占主导地位。在后一种情况下，低温下声子布居变得可以忽略，因此杂质仍是唯一活跃的散射通道。这些趋势与半导体中载流子输运的一般认识完全一致 [94]。我们还发现，载流子散射率随能量的变化强烈依赖于各化合物中起作用的具体机制，并且在与输运现象相关的能量范围内变化显著。这一发现凸显了进行详细从头算的重要性，从而准确预测实际材料中的输运现象。

存在多个散射通道时，通常会使用经典的马蒂森定则分析迁移率数据。然而，通过直接比较同时包含声子散射和杂质散射的aiBTE计算与基于马蒂森定则的估算，我们发现后者会导致不准确的结果，相对于 aiBTE计算的偏差最高可达50%。这一发现表明，在输运性质的预测计算中不应采用马蒂森定则。

最后，我们通过依据相应的实验值对计算得到的介电屏蔽和有效质量进行缩放，研究了对密度泛函理论计算的载流子迁移率进行简单修正的方法。我们发现，屏蔽修正通常能改善与实验结果的一致性。

总体而言，我们的方法为计算多种当前备受关注的半导体材料的输运性质提供了有力工具，也可用于在材料发现领域筛选新的候选半导体。

本研究还有若干可改进之处。首先，我们没有考虑中性杂质散射。参照电子-声子相互作用领域的类似研究 [47–49, 59]，可将我们的单极模型推广至偶极子和四极子，从而纳入这一额外散射通道。也可以将方法推广至二维材料，例如参照将 Fr¨ohlich 矩阵元推广至二维系统的相关工作 [95, 96]。在杂质浓度较高时，还应考虑载流子-等离激元散射，例如参考文献 [12]中的讨论。当然，改进密度泛函理论能带结构和电子-声子矩阵元，将有助于进一步增强这些计算的预测能力 [93]。我们希望本研究能推动沿着这些及其他有前景的方向开展后续工作。

致谢

本研究主要由美国资助的计算《材料》科学计划支持。能源部科学办公室基础能源科学部门资助的计算材料科学计划支持，资助编号为 DE-SC0020129。本研究使用了国家能源研究科学计算中心的资源。该中心是美国能源部科学办公室用户设施，由美国能源部科学办公室根据合同编号 DE-AC02-05CH11231 提供支持。作者感谢德克萨斯大学奥斯汀分校的德克萨斯高级计算中心（TACC）提供高性能计算资源，为本文报告的研究成果作出了贡献：https://www.tacc.utexas.edu。

附录 A：掺杂剂的不完全电离

在本文所展示的所有计算中，我们都假设载流子密度与杂质浓度相等。这一选择背后的隐含假设是，所有杂质在任何温度下都会电离。这显然是一种简化，因为电离杂质所占的比例取决于缺陷能、系统的准费米能级以及温度。文献 [14] 已经针对硅讨论过这些方面。

在本附录中，我们分析硅中不完全电离的影响。为了估算给定温度下电离杂质的比例f，我们使用在杂质原子的缺陷能级 ϵ_{d} [52] 处取值的费米-狄拉克分布：

$$f = \frac{1}{N_{\mathrm{imp}}^{\mathrm{uc}}} \sqrt{N_{\mathrm{imp}}^{\mathrm{uc}} \sum_{n,\mathbf{k}} \frac{1}{e^{(\epsilon_{n\mathbf{k}} - \epsilon_d)/k_B T} + 1}}. \tag{A1}$$

其中， $N_{\mathrm{imp}}^{\mathrm{uc}}$ 是每个晶胞中的杂质数。该比例在温度趋近于零时趋于零，在高温下则趋近于一。

图7展示了杂质不完全电离对硅电子迁移率的影响。在这些计算中，我们使用了相对于导带底 [97]测得的 ϵ_{d} =45 meV。将这些曲线与图1(a)进行比较，可以看到，不完全电离的影响改善了低温和高掺杂条件下与实验结果的一致性（两图中的红色曲线）。这正是载流子-杂质散射往往占主导、超过声子散射的范围，因此，准确测定该范围内的杂质浓度非常重要。要更系统地评估这些影响，还需要更广泛的实验迁移率数据库进行比较。

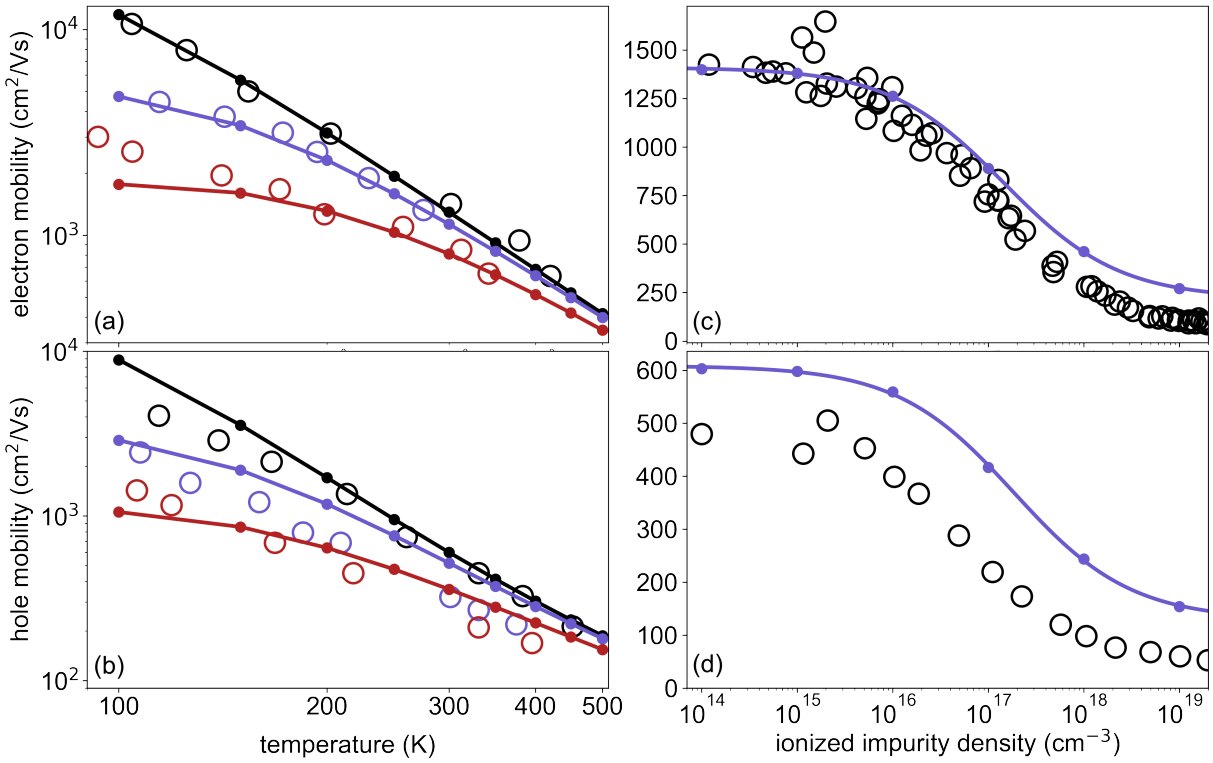

图1. 我们计算得到的硅载流子迁移率与实验数据的比较。(a) 硅的电子迁移率随温度的变化。黑色曲线和符号表示低杂质浓度（计算中不含杂质；实验中杂质浓度为 $< 10^{12}$ cm^{-3}）；蓝色曲线和符号表示杂质浓度为 1.75×10^{16} cm^{-3}；红色曲线和符号表示杂质浓度为 1.3×10^{17} cm^{-3}。实心圆表示计算值，空心圆表示参考文献 [75]（黑色）和 [74]（蓝色和红色）中的实验数据。(b) 硅的空穴迁移率随温度的变化。黑色曲线和符号表示低杂质浓度（计算中不含杂质；实验中杂质浓度为 10^{12} cm^{-3}）；蓝色曲线和符号表示杂质浓度为 2.4×10^{16} cm^{-3}；红色曲线和符号表示杂质浓度为 $2.0\cdot10^{17}$ cm^{-3}。实心圆表示计算值，空心圆表示参考文献 [98]（黑色）和 [74]（蓝色和红色）中的实验数据。(c) 硅在室温下的电子迁移率随杂质浓度的变化。蓝色曲线和实心圆表示计算数据，黑色空心圆表示参考文献 [76] 中的实验数据。

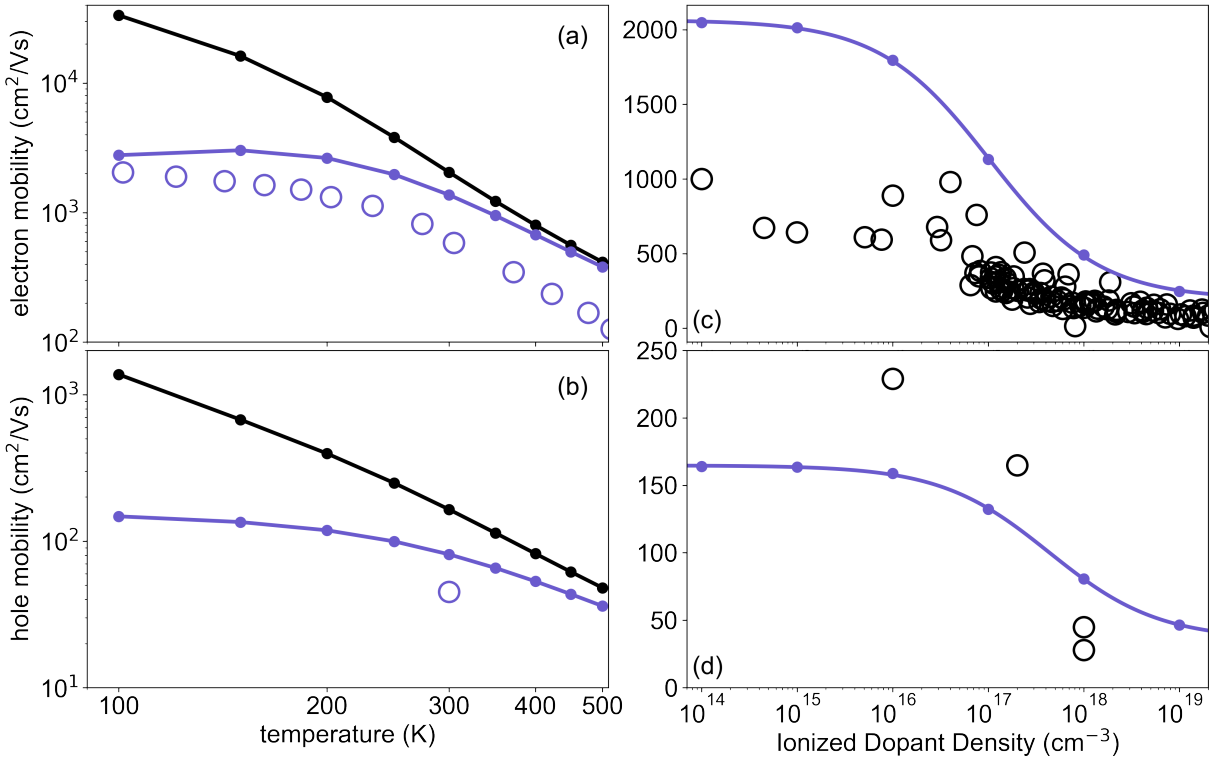

图2. 我们计算的 3C-SiC 载流子迁移率与实验数据的比较。(a) 硅的电子迁移率随温度的变化。黑色曲线和符号表示声子限制迁移率（计算中不含杂质）；蓝色曲线和符号对应的杂质浓度为 5×10^{16} cm^{-3}。实心圆表示计算值，空心圆表示参考文献 [78] 中的实验数据。(b) 3C-SiC 的空穴迁移率随温度的变化。黑色曲线和符号表示声子限制迁移率（不含杂质）；蓝色曲线和符号对应的杂质浓度为 10^{18} cm^{-3}。所有数据均为计算值。(c) 3C-SiC 的室温电子迁移率随杂质浓度的变化。蓝色曲线和实心圆表示计算数据，空心符号表示参考文献 [24], 、参考文献 [79], 、参考文献 [86], 和参考文献 [80] 中的实验数据。(d) 3C-SiC 的室温空穴迁移率随杂质浓度的变化。蓝色曲线和实心圆表示计算数据，空心符号表示参考文献 [81], 、参考文献 [82], 、参考文献 [83], 和参考文献 [84] 中的实验数据。

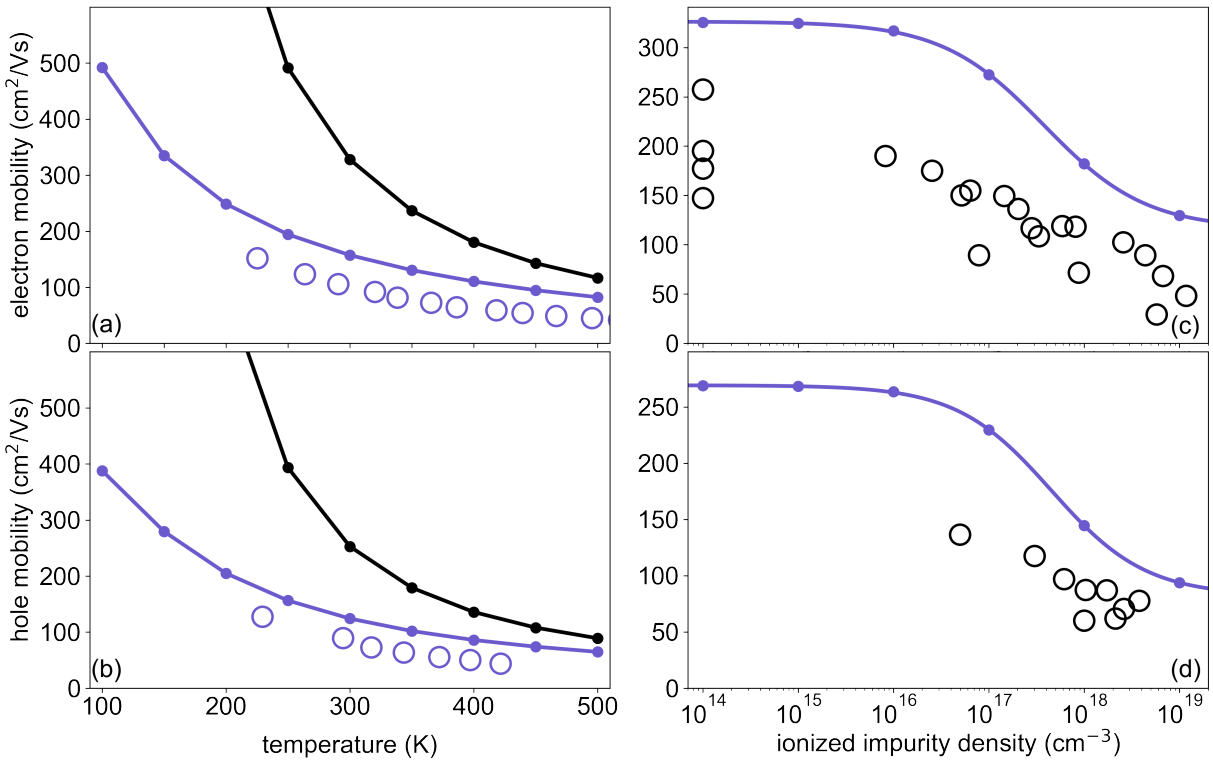

图 3. 我们计算的磷化镓载流子迁移率与实验数据的比较。(a) 磷化镓电子迁移率随温度的变化。黑线和符号表示声子限制迁移率（计算中未考虑杂质）；蓝线和符号表示杂质浓度为 2.5×10^{18} cm^{-3} 时的迁移率。实心圆表示计算值，空心圆表示参考文献 [87] 中的实验数据。(b) 磷化镓空穴迁移率随温度的变化。黑线和符号表示声子限制迁移率（未考虑杂质）；蓝线和符号表示杂质浓度为 2×10^{18} cm^{-3} 时的迁移率。实心圆表示计算值，空心圆表示参考文献 [87] 中的实验数据。(c) 磷化镓室温电子迁移率随杂质浓度的变化。蓝线和实心圆表示计算数据，空心符号表示参考文献 [87], 、参考文献 [88], 、参考文献 [90], 和参考文献 [89] 中的实验数据。(d) 磷化镓室温空穴迁移率随杂质浓度的变化。蓝线和实心圆表示计算数据，空心符号表示参考文献 [87], 、参考文献 [91], 和参考文献 [92] 中的实验数据。

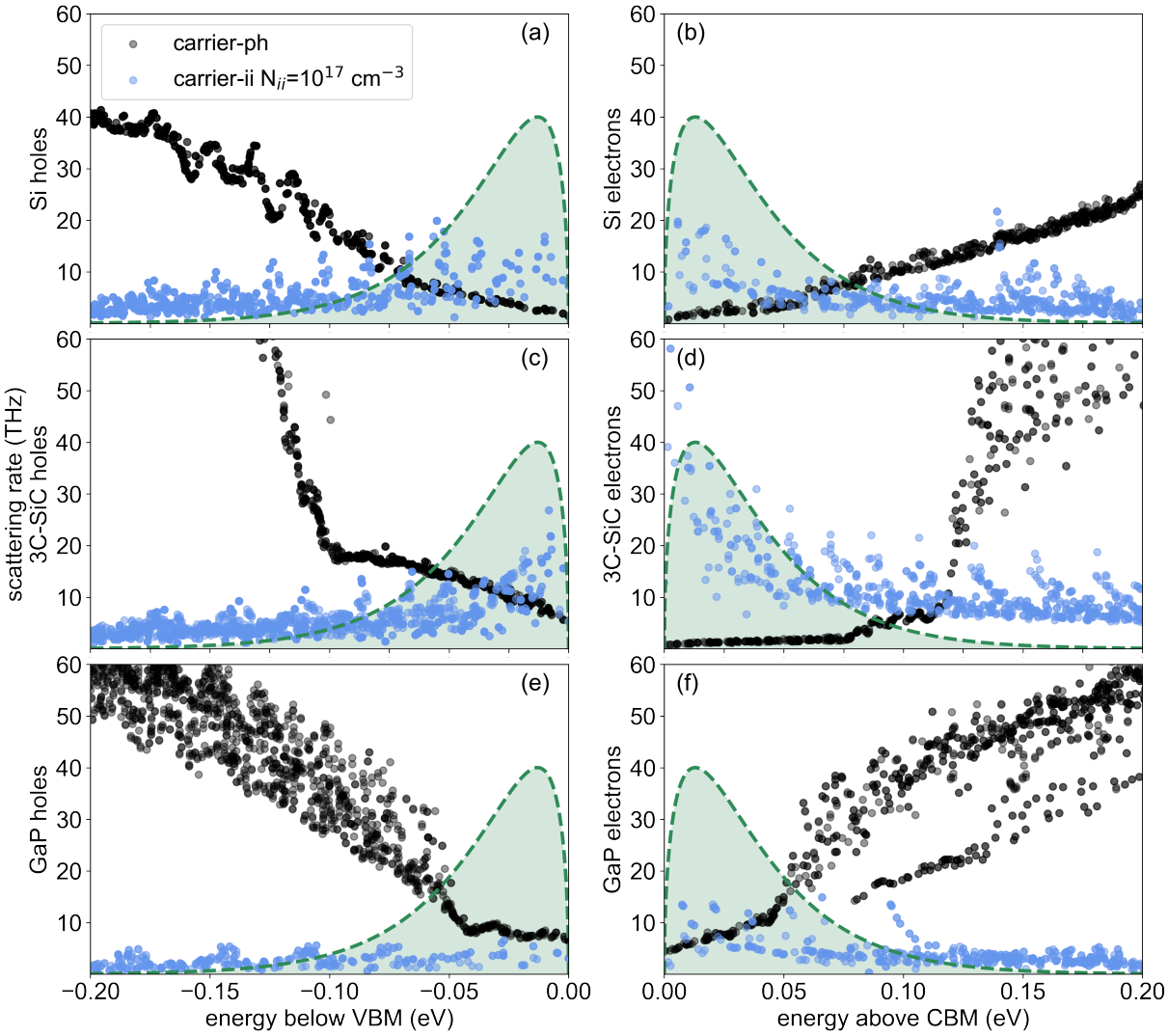

图4. 杂质浓度为 10^{17} cm^{-3} 时，300 K 下计算得到的载流子散射率。(a) 硅中的空穴散射率：载流子-声子散射率（黑色圆点）和载流子-杂质散射率（蓝色圆点）随相对于价带顶（VBM）的能量变化。虚线和阴影区域表示载流子热分布。(b) 硅中的电子散射率：载流子-声子散射率（黑色圆点）和载流子-杂质散射率（蓝色圆点）随相对于导带底（CBM）的能量变化。(c) 和 (d)：与 (a) 和 (b) 相同，但材料为 3C-SiC。(e) 和 (f)：与 (a) 和 (b) 相同，但材料为磷化镓。

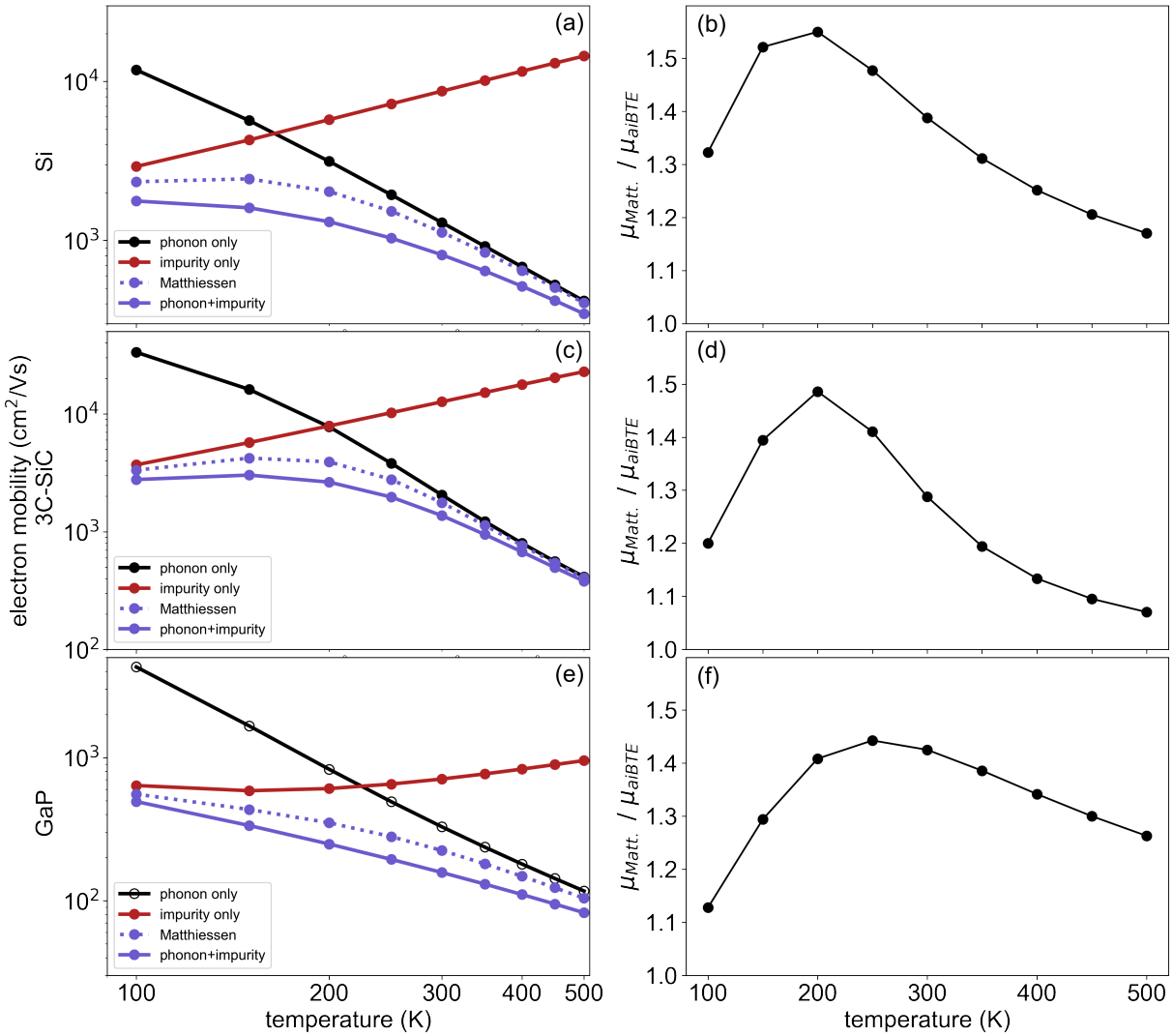

图 5. 使用 aiBTE 计算的迁移率（同时考虑载流子-声子和载流子-杂质散射）与使用马蒂森定则得到的迁移率的比较。(a) 硅的温度依赖的电子迁移率。黑线和符号表示声子限制迁移率；红线表示杂质限制迁移率，杂质浓度为 $1.3 \times 10^{17}\,\mathrm{cm}^{-3}$；蓝色虚线表示根据马蒂森定则得到的迁移率；蓝色实线表示同时考虑声子和杂质的 aiBTE 计算结果。(b) 随温度变化，根据马蒂森定则计算的硅电子迁移率与采用含声子和杂质的 aiBTE 计算得到的结果之比。(c) 和 (d)：与 (a) 相同，但对应的材料为 3C-SiC，杂质浓度为 $2.5 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$。(e) 和 (f)：与 (a) 相同，但对应的材料为 3C-SiC，杂质浓度为 $5 \times 10^{16}\,\mathrm{cm}^{-3}$。

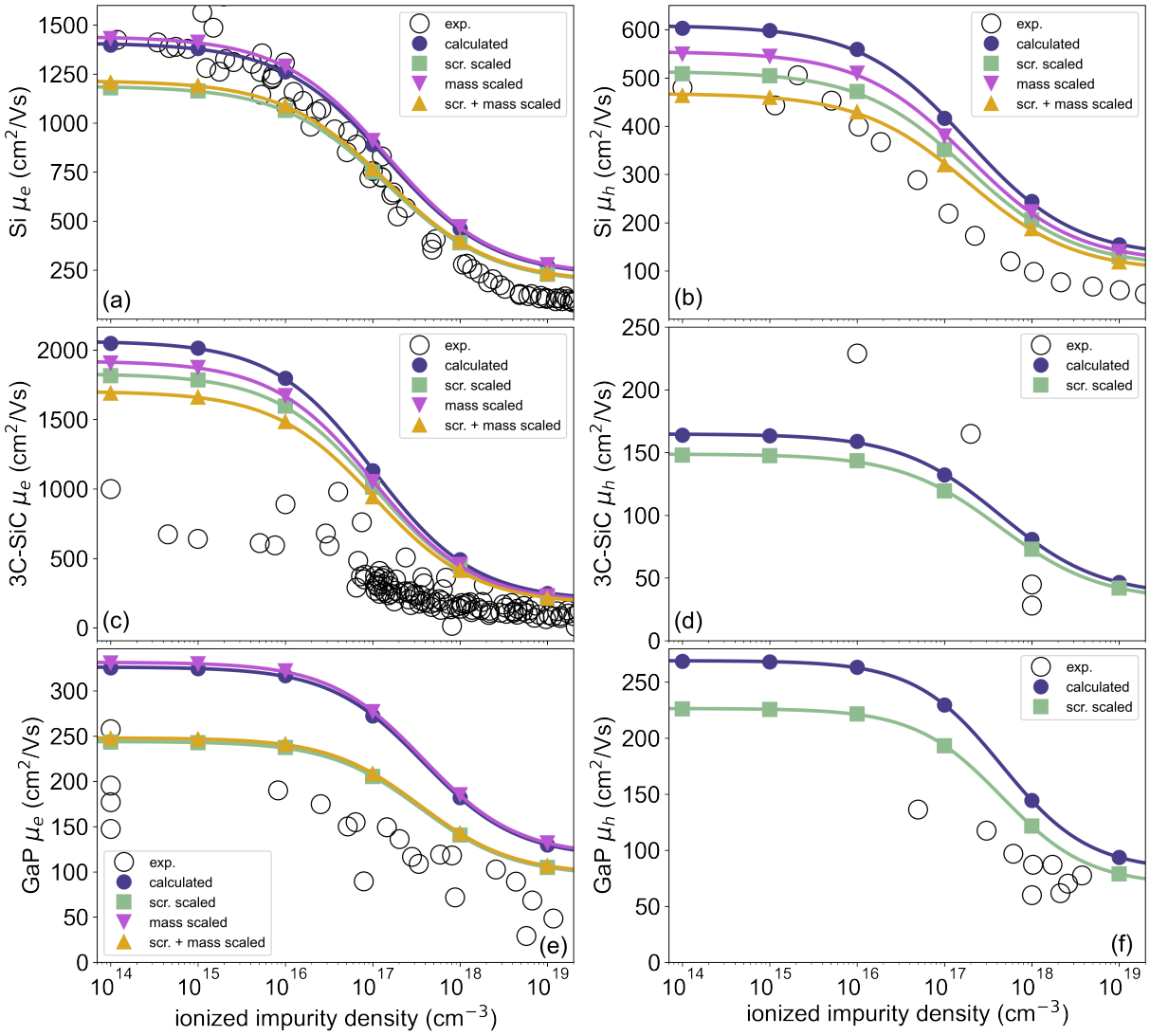

图6. 比较用于提高 aiBTE 迁移率计算预测准确度的修正方案。(a) 硅的室温电子迁移率随杂质浓度的变化。蓝色线条和圆点表示未经修正的aiBTE 结果；绿色线条和圆点表示对屏蔽修正后的矩阵元进行计算的结果；紫色线条和圆点表示对有效质量进行修正后的计算结果；黄色线条和圆点表示同时修正屏蔽和有效质量后的计算结果。黑色空心圆表示实验数据。(b) 硅的室温空穴迁移率随杂质浓度的变化：未经修正（蓝色）；采用屏蔽修正（绿色）；采用有效质量修正（紫色）；以及同时采用屏蔽和质量修正（黄色）。(c) 和 (d)：与 (a) 和 (b) 相同，但材料为 3C-SiC。(e) 和 (f)：与 (a) 和 (b) 相同，但材料为磷化镓。实验数据与图1、图2以及 3 [24, 76, 79–84、86–92] 中报告的数据相同。

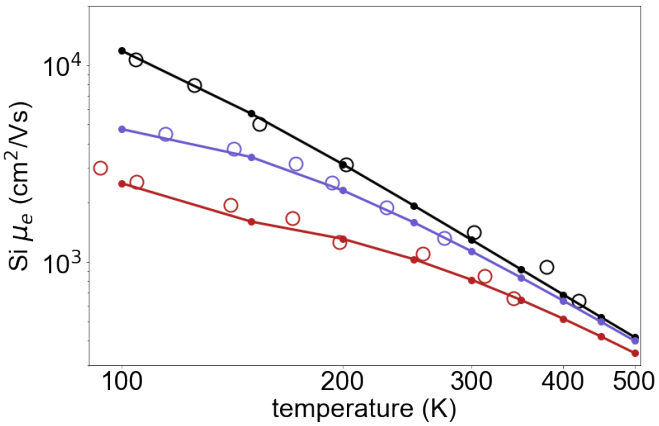

图 7. 考虑掺杂剂不完全电离效应后，Si 中电子迁移率随温度的变化。黑线和圆点表示计算得到的声子限制迁移率。这些数据与本征硅的测量结果（杂质浓度 $< 10^{12}\text{cm}^{-3}$）进行比较，数据引自参考文献 [75]。蓝色圆点和曲线表示杂质浓度为 $1.75 \times 10^{16}\,\text{cm}^{-3}$ 时的计算结果，其中考虑了附录 A 所述的掺杂剂不完全电离。实验数据引自参考文献 [74]。红色圆点和曲线表示杂质浓度为 $1.3 \times 10^{17}\,\text{cm}^{-3}$ 时的计算结果，其中考虑了掺杂剂不完全电离。实验数据引自参考文献 [74]。

[1] B. N. Pushpakaran, A. S. Subburaj, and S. B. Bayne, 《电子材料学报》49, 6247 (2020年). [2] M. S. Ramkumar, R. Priya, R. F. Rajakumari, P. Val- salan, M. K. Chakravarthi, G. C. P. Latha, S. Math- upriya, and K. Rajan, 《纳米材料学报》2022, 8648284 (2022年). [3] A. J. Green, J. Speck, G. Xing, P. Moens, F. Allerstam, K. Gumaelius, T. Neyer, A. Arias-Purdue, V. Mehro- tra, K. Kuramata, K. Sasaki, S. Watanabe, K. Koshi, J. Blevins, O. Bierwagen, S. Krishnamoorthy, K. Leedy, A. R. Arehart, A. T. Neal, S. Mou, S. A. Ringel, A. Kumar, A. Sharma, K. Ghosh, U. Singisetti, W. Li, K. Chabak, K. Liddy, A. Islam, S. Rajan, S. Graham, S. Choi, Z. Cheng, and M. Higashiwaki, 《APL材料》10, 029201 2022( ). [4] N. Papez, R. Dallaev, S. Tؚalu, and J. Kastyl, 《材料》14, 10.3390/ma14113075 (2021年). [5] O. D. Restrepo, K. Varga, and S. T. Pantelides, 《应用物理快报》94, 212103 (2009年). [6] W. Li, J. Carrete, N. A. Katcho, and N. Mingo, 《计算物理通讯》185, 1747 (2014年). [7] M. Fiorentini and N. Bonini, 《物理评论B辑》94, 085204 (2016年). [8] T. Y. Kim, C.-H. Park, and N. Marzari, 《纳米快报》16, 2439 (2016年), PubMed文献编号: 26907524. [9] J. I. Mustafa, M. Bernardi, J. B. Neaton, and S. G. Louie, 《物理评论B辑》94, 155105 (2016年). [10] S. Ponc´e, E. R. Margine, and F. Giustino, 《物理评论B辑》97, 121201 (2018年). [11] N. H. Protik and B. Kozinsky, 《物理评论B辑》102, 245202 (2020年). [12] F. Caruso and F. Giustino, 《物理评论 B 辑》 94, 115208 (2016年). [13] I.-T. Lu, J.-J. Zhou, and M. Bernardi, 《物理评论：材料》3, 033804 (2019年). [14] I.-T. Lu, J.-J. Zhou, J. Park, and M. Bernardi, 《物理评论：材料》6, L010801 (2022年). [15] C. Q. Xia, J. Peng, S. Ponc´e, J. B. Patel, A. D. Wright, T. W. Crothers, M. Uller Rothmann, J. Borchert, R. L. Milot, H. Kraus, Q. Lin, F. Giustino, L. M. Herz, and M. B. Johnston, 《物理化学快报》12, 3607 (2021年). [16] N. Sanders and E. Kioupakis, 《应用物理快报》119, 062101 2021( ). [17] G. Slavcheva, J. H. Davies, A. R. Brown, and A. Asenov, 《应用物理学杂志》91, 4326 (2002年). [18] H. Callebaut, S. Kumar, B. S. Williams, Q. Hu, and J. L. Reno, 《应用物理快报》84, 645 (2004年). [19] F. R omer and B. Witzigmann, 《固体物理学报A辑》214, 1600297 (2017年). [20] E. Conwell and V. F. Weisskopf, 《物理评论》77, 388 (1950年). [21] H. Brooks (学术出版社, 1955年) pp. 85–182. [22] D. Long and J. Myers, 《物理评论》115, 1107 (1959年). [23] H. Kosina, G. Kaiblinger-Grujin, and S. Selberherr, in *SISPAD '97. 1997 International Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices. Technical Digest* 1997 205 208 ( ) pp. –. [24] M. Roschke and F. Schwierz, IEEE Trans. Electron Devices 48, 1442 (2001年). [25] A. Arvanitopoulos, N. Lophitis, K. N. Gyftakis, S. Perkins, and M. Antoniou, 《半导体科学与技术》32, 104009 (2017). [26] S. Ponc´e、W. Li、S. Reichardt 和 F. Giustino, 《物理学报告》83, 036501 (2020). [27] P. Hohenberg 和 W. Kohn, 《物理评论》136, B864 (1964). [28] W. Kohn 和 L. J. Sham, 《物理评论》140, A1133 (1965). [29] S. Baroni、P. Giannozzi 和 A. Testa, 《物理评论快报》58, 1861 (1987). [30] P. Giannozzi、S. de Gironcoli、P. Pavone 和 S. Baroni, 《物理评论B辑》43, 7231 (1991). [31] X. Gonze 和 C. Lee, 《物理评论B辑》55, 10355 (1997). [32] S. Baroni、S. de Gironcoli、A. Dal Corso 和 P. Gian- nozzi, 《现代物理评论》73, 515 (2001). [33] F. Giustino、M. L. Cohen 和 S. G. Louie, 《物理评论B辑》76, 165108 (2007). [34] A. A. Mostofi、J. R. Yates、G. Pizzi、Y.-S. Lee、I. Souza、D. Vanderbilt 和 N. Marzari, 《计算物理通讯》185, 2309 (2014). [35] F. Giustino, 《现代物理评论》89, 015003 (2017). [36] P. Graziosi、C. Kumarasinghe 和 N. Neophytou, 《ACS应用能源材料》3, 5913 (2020). [37] A. M. Ganose、J. Park、A. Faghaninia、R. Woods- Robinson、K. A. Persson 和 A. Jain, 《自然·通讯》12, 2222 (2021). [38] S. Ponc´e、E. Margine、C. Verdi 和 F. Giustino, 《计算物理通讯》209, 116 (2016). [39] C. Freysoldt、B. Grabowski、T. Hickel、J. Neugebauer、G. Kresse、A. Janotti 和 C. G. Van de Walle, 《现代物理评论》86, 253 (2014). [40] M. Bhatnagar 和 B. Baliga，IEEE Trans. Electron De- vices 40, 645 (1993). [41] F. Li、F. Roccaforte、G. Greco、P. Fiorenza、F. La Via、A. P´erez-Tomas、J. E. Evans、C. A. Fisher、F. A. Mon- aghan、P. A. Mawby 和 M. Jennings, 《材料》14, 10 3390 14195831 2021 . /ma ( ). [42] F. Li、A. B. Renz、A. P´erez-Tom´as、V. Shah、P. Gammon、F. L. Via、M. Jennings 和 P. Mawby, 《应用物理快报》118, 242101 (2021). [43] T. E. Zipperian、R. J. Chaffin 和 L. R. Dawson, 《IEEE工业电子学汇刊》IE-29, 129 (1982). [44] R. C. Hughes、T. E. Zipperian、L. R. Dawson、R. M. Biefeld、R. J. Walko 和 M. A. Dvorack, 《应用物理学杂志》69, 6500 (1991). [45] J. Luo、X. Wang、S. Li、J. Liu、Y. Guo、G. Niu、L. Yao、Y. Fu、L. Gao、Q. Dong、C. Zhao、M. Leng、F. Ma、W. Liang、L. Wang、S. Jin、J. Han、L. Zhang、J. Etheridge、J. Wang、Y. Yan、E. H. Sargent 和 J. Tang, 《自然》563, 541 (2018). [46] S. Reif-Acherman, 《IEEE会刊》103, 713 (2015). [47] C. Verdi 和 F. Giustino, 《物理评论快报》115, 176401 (2015). [48] G. Brunin、H. P. C. Miranda、M. Giantomassi、M. Royo、M. Stengel、M. J. Verstraete、X. Gonze、G.-M. Rignanese 和 G. Hautier, 《物理评论快报》125, 136601 (2020). [49] J. Park、J.-J. Zhou、V. A. Jhalani、C. E. Dreyer 和 M. Bernardi, 《物理评论B辑》102, 125203 (2020). [50] J. Sakurai 和 J. Napolitano, *Modern Quantum Mechanics (2nd Edition)* 2 2010 (培生；第 nd 版，)。[51] W. Kohn 和 J. M. Luttinger, 《物理评论》108, 590 (1957). [52] N. Ashcroft 和 N. Mermin, *Solid State Physics* (Saun-

ders College Publishing：美国得克萨斯州沃思堡；1976)。[53] P. Giannozzi、O. Andreussi、T. Brumme、O. Bunau、M. B. Nardelli、M. Calandra、R. Car、C. Cavazzoni、D. Ceresoli、M. Cococcioni、N. Colonna、I. Carnimeo、A. D. Corso、S. de Gironcoli、P. Delugas、R. A. DiStasio、A. Ferretti、A. Floris、G. Fratesi、G. Fugallo、R. Gebauer、U. Gerstmann、F. Giustino、T. Gorni、J. Jia、M. Kawa- mura、H.-Y. Ko、A. Kokalj、E. K¨u¸c¨ukbenli、M. Lazzeri、M. Marsili、N. Marzari、F. Mauri、N. L. Nguyen、H.- V. Nguyen、A. O. de-la Roza、L. Paulatto、S. Ponc´e、D. Rocca、R. Sabatini、B. Santra、M. Schlipf、A. P. Seitso- nen、A. Smogunov、I. Timrov、T. Thonhauser、P. Umari、N. Vast、X. Wu 和 S. Baroni，《物理学：凝聚态》29, 465901 (2017). [54] G. Pizzi、V. Vitale、R. Arita、S. Bl¨ugel、F. Freimuth、G. G´eranton、M. Gibertini、D. Gresch、C. Johnson、T. Koretsune、J. Iba˜nez-Azpiroz、H. Lee、J.-M. Lihm、D. Marchand、A. Marrazzo、Y. Mokrousov、J. I. Mustafa、Y. Nohara、Y. Nomura、L. Paulatto、S. Ponc´e、T. Pon- weiser、J. Qiao、F. Th¨ole、S. S. Tsirkin、M. Wierzbowska、N. Marzari、D. Vanderbilt、I. Souza、A. A. Mostofi 和 J. R. Yates，《物理学杂志：凝聚态》32, 165902 2020( ). [55] J. P. Perdew、K. Burke 和 M. Ernzerhof，《物理评论快报》77, 3865 (1996). [56] D. R. Hamann，《物理评论B辑》88, 085117 (2013). [57] M. van Setten、M. Giantomassi、E. Bousquet、M. Ver- straete、D. Hamann、X. Gonze 和 G.-M. Rignanese，《计算物理通讯》226, 39 (2018). [58] S. Ponc´e、F. Macheda、E. R. Margine、N. Marzari、N. Bonini 和 F. Giustino，《物理评论研究》3, 043022 2021( ). [59] J. Sjakste、N. Vast、M. Calandra 和 F. Mauri，《物理评论B辑》92, 054307 (2015). [60] J. R. Yates、X. Wang、D. Vanderbilt 和 I. Souza，《物理评论B辑》75, 195121 (2007). [61] G. Dresselhaus、A. F. Kip 和 C. Kittel，《物理评论》98, 368 1955( ). [62] R. N. Dexter 和 B. Lax，《物理评论》96, 223 (1954). [63] J. Kono、S. Takeyama、H. Yokoi、N. Miura、M. Ya- manaka、M. Shinohara 和 K. Ikoma，《物理评论B辑》48, 10909 1993( ). [64] C. Bradley、P. Simmonds、J. Stockton 和 R. Stradling，《固态通讯》12, 413 (1973). [65] R. Kaplan、R. Wagner、H. Kim 和 R. Davis，《固态通讯》55, 67 (1985). [66] P. J. Dean 和 D. G. Thomas，《物理评论》150, 690 (1966). [67] P. J. Collings，《美国物理学杂志》48, 197 (1980). [68] D. Bimberg、M. Altarelli 和 N. Lipari，《固态通- 讯》40, 437 (1981). [69] M. R. Lorenz、G. D. Pettit 和 R. C. Taylor，《物理评论》171, 876 (1968). [70] L. Patrick 和 W. J. Choyke，《物理评论B辑》2, 2255 (1970).[71]磷化镓（带隙）、折射率、吸收、反射

，介电常数（2002年）。

[72] I. Vurgaftman、J. R. Meyer 和 L. R. Ram-Mohan，《应用物理学杂志》89，5815（2001年）。[73] T. Kimoto 和 J. A. Cooper，附录 c：常见碳化硅多型的主要物理性质，载于 *Fundamentals ofSilicon Carbide Technology*（John Wiley and Sons, Ltd，2014年），第 521–524 页。[74] F. J. Morin 和 J. P. Maita，《物理评论》96，28（1954年）。[75] C. Canali、C. Jacoboni、F. Nava、G. Ottaviani 和 A. Alberigi-Quaranta，《物理评论B辑》12，2265（1975年）。[76] C. Jacoboni、C. Canali、G. Ottaviani 和 A. Alberigi Quaranta，Solid State Electron. 20，77（1977年）。[77] K. Misiakos 和 D. Tsamakis，《应用物理学杂志》74，3293（1993年）。[78] M. Shinohara、M. Yamanaka、H. Daimon、E. Sakuma、H. Okumura、S. Misawa、K. Endo 和 S. Yoshida，Jpn. J. Appl. Phys. 27，L434（1988年）。[79] Y. Hirano 和 T. Inada，《应用物理学杂志》77，1020（1995年）。[80] W. E. Nelson、F. A. Halden 和 A. Rosengreen，《应用物理学杂志》37，333（1966年）。[81] J. Wan、M. Capano、M. Melloch 和 J. Cooper，IEEE Electron Device Lett. 23，482（2002年）。[82] K. K. Lee、Y. Ishida、T. Ohshima、K. Kojima、Y. Tanaka、T. Takahashi、H. Okumura、K. Arai 和 T. Kamiya，IEEE Electron Device Lett. 24，466（2003年）。[83] A. Sch¨oner、M. Krieger、G. Pensl、M. Abe 和 H. Naga- saw，Chem. Vap. Depos. 12，523（2006年）。[84] H. Nagasawa、M. Abe、K. Yagi、T. Kawahara 和 N. Hatta，Phys. Status Solidi B Basic Res. 245，1272（2008年）。[85] P. A. Ivanov 和 V. E. Chelnokov，Semicond. Sci. Tech- nol. 7，863（1992年）。[86] R. S. Kern 和 R. F. Davis，《应用物理快报》71，1356（1997年）。[87] Y. C. Kao 和 O. Eknoyan，《应用物理学杂志》54，2468（1983年）。[88] T. Miyauchi、H. Sonomura 和 N. Yamamoto，Jpn. J. Appl. Phys. 6，1409（1967年）。[89] M. G. Craford、W. O. Groves、A. H. Herzog 和 D. E. Hill，《应用物理学杂志》42，2751（1971年）。[90] T. Hara 和 I. Akasaki，《应用物理学杂志》39，285（1968年）。[91] G. F. Alfrey 和 C. S. Wiggins，Z. Naturforsch. A 15，267 1960( )。[92] M. M. Cohen 和 F. D. Bedard，《应用物理学杂志》39，75（1968年）。[93] Z. Li、G. Antonius、M. Wu、F. H. da Jornada 和 S. G. Louie，《物理评论快报》122，186402（2019年）。[94] M. Lundstrom,*Fundamentals of Carrier Transport (2nd Edition)* 2009 （剑桥大学出版社，）。[95] T. Sohier、M. Calandra 和 F. Mauri，《物理评论B辑》94，085415 2016( )。[96] W. H. Sio 和 F. Giustino，《物理评论B辑》105，115414（2022年）。[97] H. Wu、K. Li、X. Gao 和 Y. Dan，AIP Advances 7，105310 2017( )。[98] G. Ottaviani、L. Reggiani、C. Canali、F. Nava 和 A. Alberigi-Quaranta，《物理评论 B 辑》 12，3318 （ 1975 年）。