

硫系 (S, Se, Te) 掺杂硅电子迁移率的第一性原理计算*

徐顺阳¹⁾ 杜玲艳^{1)†} 向晖²⁾ 谭兴毅³⁾⁴⁾ 李强³⁾

1) (四川轻化工大学自动化与信息工程学院, 自贡 643000)

2) (四川轻化工大学物理与电子工程学院, 自贡 643000)

3) (湖北民族大学智能科学与工程学院, 恩施 445000)

4) (重庆三峡科技大学教师教育学院, 万州 404100)

(2025 年 12 月 3 日收到; 2026 年 3 月 9 日收到修改稿)

载流子迁移率是半导体材料电学性能的核心决定因素, 其调控优化对高性能微电子器件的研发至关重要. 硅基材料作为半导体产业的核心载体, 元素掺杂改性是提升其载流子输运特性的研究热点. 本研究基于第一性原理计算方法结合形变势理论, 系统探讨硫族元素 (S, Se, Te) 单掺杂硅体系的三维半导体材料载流子迁移率的调控机制, 以明确掺杂元素种类与载流子输运性能之间的内在关联. 计算结果显示: 硫族元素替代位掺杂结构具有较好的热动力学稳定性, S, Se, Te 掺杂硅体系应变过后的能带结构沿不同方向相似, 但不同掺杂元素体系的形变势和有效质量对调控的响应特性存在显著差异. 其中 Te 掺杂体系的形变势值最为稳定, 始终维持在 5.4—5.5 eV 的狭窄范围内, 且有效质量最低, 使 Te 掺杂体系的平均电子迁移率达到 $162.0 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 显著优于 Se 掺杂的 $149.5 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 和 S 掺杂的 $124.7 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. 结果表明电子迁移率随掺杂硫族元素原子序数的增大而呈现出明确的递增趋势, 揭示了不同硫族元素掺杂对硅材料电子输运特性的调控规律, 为硅基材料的掺杂改性及器件设计提供了参考方向.

关键词: 第一性原理, 硫系掺杂硅, 迁移率, 三维材料

DOI: 10.7498/aps.75.20251658

CSTR: 32037.14.aps.75.20251658

1 引言

硅 (Si) 储量丰富, 且具备多样的电学和光学特性, 使其成为半导体行业的重要支柱. 目前, 硅的生产在数量和质量上均已相当成熟, 为硅在集成电路电子、光伏 (PV) 及光通信领域的应用提供了便利条件^[1]. 随着人工智能、物联网和量子计算等前沿技术的兴起, 传统硅基芯片已迭代至 3 nm 制程节点^[2], 但硅基材料在尺寸微缩至原子级尺度时面临短沟道效应、栅控能力弱化等瓶颈^[3], 在载流

子输运调控方面逐渐显现出局限性. 而载流子迁移率作为一个基础且关键的物理参数^[4], 连接着材料的微观特性与器件的宏观性能. 其不仅是分析和优化现有器件的核心工具, 更是设计和发现下一代半导体材料的理论基石. 特别是在后摩尔定律时代, 开发高性能的半导体已成为推动信息技术发展的关键突破口^[5].

近年来, 调控材料载流子迁移率已成为凝聚态物理与材料学研究的前沿方向之一. 诸多研究通过不同的策略实现了对迁移率的有效调节. Yin 等^[6]构建了 MoSSe/GaN 异质结, 发现其电子迁移率可

* 国家自然科学基金 (批准号: 12304469) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: dulingyan@suse.edu.cn

提升至 $3951.2 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 并指出迁移率随堆叠方式的变化而改变. Shukri 和 Deja 等^[7] 则从局域化行为出发, 系统研究了局域化长度与空间无序度的协同效应, 发现短局域化长度下无序度对迁移率的抑制作用更强, 而较长的局域化长度则可在一定程度上缓解高无序度所引起的传输损耗. 由于硅的低电导率会负面影响材料的电化学性能, 行业内通常采用硅掺杂技术来解决相关问题^[8], 一些研究者将目光投向了硫族元素. 硫族元素掺杂被证实是调控硅基材料光电特性的有效策略, 特别是在近红外光谱区间, 该技术能够显著增强硅对亚带隙光子的吸收与利用^[9,10]. Hu 等^[11] 从理论与实验两方面证实, 该类掺杂可显著调控硅的能带结构与电子性能. Luo 等^[12] 报道了 S, Se 掺杂在硅中引入深能级, 从而影响其光吸收与发射行为; 而 Tse^[13] 则指出, 重元素 Te 的掺杂可能增强自旋-轨道耦合作用, 诱导出新的谷电子特性, 进而影响载流子的有效质量与散射机制. 特别是在低维硅结构中, 此类掺杂已被预测可在打开带隙的同时维持较高的载流子迁移率^[14]. 尽管现有研究已广泛研究了不同元素掺杂硅的微观结构和电子特性, 然而硫族元素掺杂对三维体相硅载流子迁移率的影响机制目前仍缺乏系统的分析, 不同硫族元素之间的掺杂效果对比亦尚未明晰, 亟待进一步深入探索.

基于此, 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 系统研究 S, Se, Te 单掺杂三维体相硅体系的电子结构与载流子迁移率. 首先, 通过分子动力学模拟 (*ab initio* molecular dynamics) 验证了掺杂结构在室温下的动力学与热力学稳定性. 随后, 计算并分析了各掺杂体系的能带结构、电子有效质量和电子输运特性. 最后, 分别运用形变势理论和玻尔兹曼输运方程, 计算了它们在 300 K 下的三维电子迁移率, 系统评估了不同掺杂元素对硅输运性能的调控作用, 揭示了硫族元素掺杂对硅迁移率的影响规律, 为开发高性能硅基电子器件提供参考.

2 计算方法与模型构建

2.1 计算方法

本研究采用 VASP(Vienna *ab initio* simulation package) 软件包中的第一性原理计算方法开展相关探究工作. 在电子结构计算过程中, 电子波

函数通过平面波基组进行展开, 电子与电子之间的交换关联作用则采用广义梯度近似 (GGA) 下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 交换泛函进行描述^[15]. 为确保计算结果的可靠性与精度, 选取 400 eV 作为平面波截断能量, K 空间取样密度设定为 $3\times 3\times 3$, 收敛精度控制为 1×10^{-8} eV/atom. 此外, 鉴于所构建的掺杂模型均属于非磁性材料体系, 因此在整个计算过程中未考虑自旋极化效应.

在能带结构计算中, 布里渊区 K 点选取及路径设置如下: 选取的高对称 K 点包括 $\Gamma(0, 0, 0)$, $X(0, 0.5, 0)$, $M(0.5, 0.5, 0)$, $U(0.5, 0, 0.5)$ 及 $R(0.5, 0.5, 0.5)$ (括号内数值均为相对于布里渊区边长的分数坐标); 对应的能带结构计算布里渊区路径设定为 $\Gamma\rightarrow X\rightarrow M\rightarrow \Gamma\rightarrow R\rightarrow X(M)$, 该路径可完整覆盖体系布里渊区的关键高对称点, 确保能准确反映电子在不同波矢方向上的能量色散关系. 在分析体系的载流子输运特性时, 采用形变势理论并结合玻尔兹曼输运理论中的弛豫时间近似 (relaxation time approximation, RTA), 同时引入基于密度泛函理论 (DFT) 能带结构的有效质量近似^[16,17] (effective mass approximation, EMA). 可得到三维载流子迁移率^[18]:

$$\mu_{\alpha}^{3D} = \frac{2\sqrt{2}\pi e\hbar^4 C_{\alpha}^{3D}}{3(k_B T)^{3/2} E_{\alpha}^2 (m_{\alpha}^*)^{5/2}}, \quad (1)$$

其中, e 代表单电荷电量, $\hbar$ 代表约化普朗克常数, C_{α}^{3D} 表示沿载流子输运方向 α 的弹性常数, k_B 代表玻尔兹曼常数, T 代表温度, E_{α} 是形变势, m^* 代表载流子有效质量. 研究计算了 x, y, z 三个方向上的载流子迁移率, 这 3 个方向上分别对应的弹性常数为 C_x, C_y, C_z , 对应的形变势为 E_x, E_y, E_z , 对应的有效质量为 $m_{xx}^*, m_{yy}^*, m_{zz}^*$. C_{α}^{3D} 的计算方法为^[18]

$$C_{\alpha}^{3D} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial (\delta l / l_0)^2} \bigg|_{l=l_0}, \quad (2)$$

其中, V_0 是完全优化后的晶胞体积, l_0 是沿 α 方向的晶格参数, δl 表示沿 l 方向的形变, E 代表晶胞总能量. E_{α} 的计算方法为^[18]

$$E_{\alpha} = \frac{\partial E_{\text{edge}}}{\partial (\delta l / l_0)}, \quad (3)$$

其中, E_{edge} 是由晶格形变引起的导带底 (conduction band minimum) 或价带顶 (valence band maximum) 的能量偏移. 有效质量 m^* 的计算方法为^[18]

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_i \partial k_j}, \quad i, j = x, y, z, \quad (4)$$

其中, i 和 j 分别表示在倒空间的分量, $E(k)$ 是导带底或价带顶附近的能量-波矢关系.

为了解决单一有效质量无法描述掺杂后载流子复杂运动状态的问题, 本研究采取平均有效质量代替有效质量进行计算. 平均有效质量为^[18]

$$\frac{1}{\bar{m}^*} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{m_{xx}^*} + \frac{1}{m_{yy}^*} + \frac{1}{m_{zz}^*} \right). \quad (5)$$

使用 VASP 分别计算出对应体系的载流子有效质量、弹性常数和形变势, 代入 (1) 式即可计算出载流子迁移率.

2.2 模型构建

本研究选取空间群为 $Fd-3m$ 的金刚石结构硅作为基质, 其晶格常数 $a = b = c = 0.543$ nm, 晶面角 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. 采用 $2 \times 2 \times 2$ 的超晶胞结构进行建模, 该超晶胞共包含 64 个原子. 如图 1 所示, 基于此超晶胞, 通过将掺杂原子 (S, Se, Te) 取代硅原子, 蓝色代表硅原子, 褐色为掺杂原子, 构建了以硅原子模型为基础的替代位掺杂模型, 掺杂浓度为 1.56%.

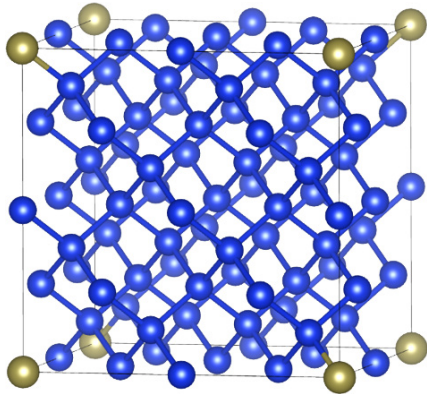


图 1 S, Se, Te 单掺杂模型示意图
Fig. 1. S, Se, Te single-doping model.

3 结果与讨论

3.1 晶体结构优化和弛豫

为深入探究材料特性, 本研究通过第一性原理计算, 对不同模型的电子结构、载流子有效质量、形变势能与弹性常数进行计算分析. 在计算前, 先对晶体进行结构优化, 优化后的晶格参数见表 1.

表 1 结构弛豫后的单晶硅、硅超晶胞、S, Se, Te 单掺杂硅的晶格常数和键长

Table 1. Lattice constants and bond lengths of the relaxed structures: Primitive Si, Si supercell, and S, Se, Te monodoped Si.

Compound	Lattice constant/Å	Bond length/Å	
		Si—X	Si—Si
Si	5.46	—	2.367
Si(2×2×2)	10.924	—	2.367
Si ₆₃ S	10.928	2.463	2.365
Si ₆₃ Se	10.946	2.558	2.368
Si ₆₃ Te	10.959	2.675	2.369

结构弛豫结果表明, S 掺杂超晶胞的晶格常数在 3 种掺杂体系中最小, 但仍大于本征硅以及硅的 $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞; 而 Te 掺杂体系的晶格常数最大. 此趋势与掺杂原子的半径直接相关: S 的原子半径最小 (1 Å), Te 的原子半径最大 (1.36 Å), Se 的原子半径则居中 (1.15 Å). 而 Si—X 的键长比同一晶胞中 Si—Si 的键长更长, 也比单晶硅中 Si—Si 的键长更长, 且 Si—Te 键比 Si—Se 键和 Si—S 的键更长, 这是由于 S^{2-} , Se^{2-} 和 Te^{2-} 的半径分别为 1.84 Å, 1.98 Å 和 2.21 Å 均大于 Si 的原子半径^[19].

3.2 结构稳定性验证

材料的稳定性是其能否实现实际应用的关键决定因素. 为探究 S, Se, Te 掺杂硅结构在工作温度下的稳定性, 进行分子动力学模拟. 模拟温度设为 300 K, 总步数为 5000 步, 时间步长为 1 fs, 截断能设置为 330 eV, 收敛精度为 10^{-4} eV. S, Se, Te 掺杂之后的模拟结果如图 2 显示. 可以看出, 在 300 K 下, 从 1.25—5 ps 的整个时间演化过程中, 单掺杂模型的原子均未发生扩散或重叠, 仅围绕其平衡位置振动, 所有单掺杂模型的结构得以保持完整, 证明了其优异的热稳定性.

掺杂原子的能量变化曲线如图 3 所示. 可以发现总能量波动在 5 eV 范围内, 趋于稳定状态, 未出现大幅度能量变化, 掺杂原子偏离平均位置的程度较小, 进一步证明了掺杂结构的稳定性^[20].

3.3 载流子输运特性

3.3.1 有效质量

较小的载流子有效质量 ($< 0.5m_0$, m_0 是自由电子质量) 有利于载流子的输运, 对制备半导体器

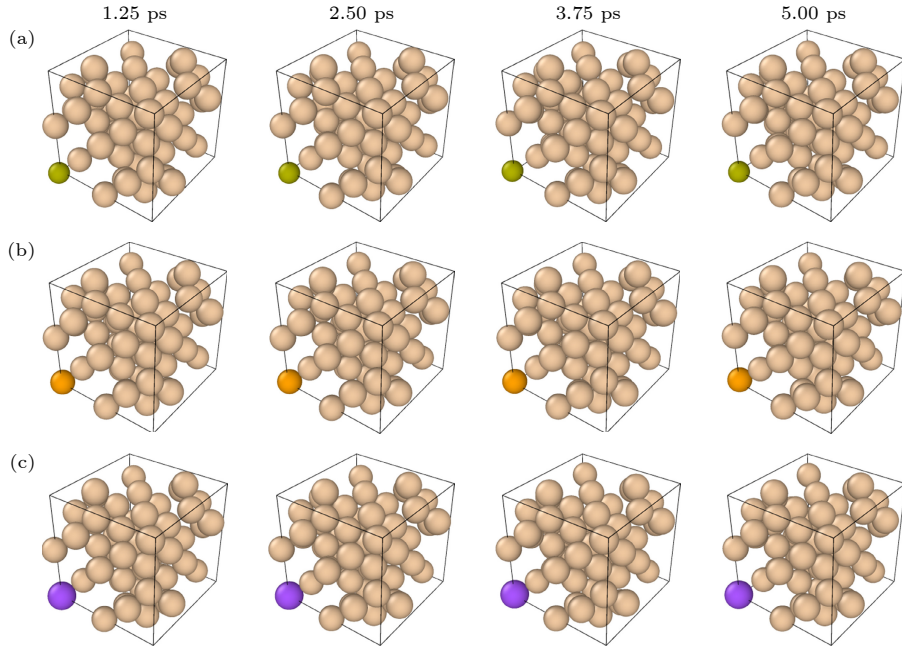


图 2 S (a), Se (b), Te (c) 掺杂在第 1.25, 2.50, 3.75, 5.00 ps 时的结构状态

Fig. 2. (a), (b), (c) Structural states of the systems doped with S, Se, and Te at the time points of 1.25, 2.50, 3.75, and 5.00 ps.

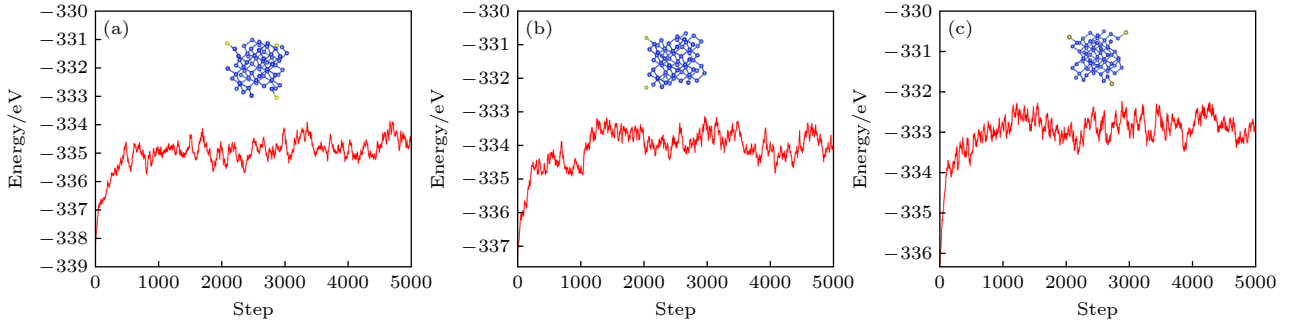


图 3 (a) S 掺杂的 AIMD 结果; (b) Se 掺杂的 AIMD 结果; (c) Te 掺杂的 AIMD 结果

Fig. 3. (a) AIMD of S-doped Si; (b) AIMD of Se-doped Si; (c) AIMD of Te-doped Si.

件很有利. 研究利用 VASPKIT 对不同晶体结构的有效质量进行计算^[21], 分别沿 x , y , z 方向计算, 截断半径使用典型值 $0.015 \text{ \AA}^{-1}$, 在 Γ 点附近取 8 个离散点用于有效质量的多项式拟合. 由于模型使用的是立方晶系, 最后得到的载流子有效质量沿 3 个方向均一致. 去除掉杂质带的影响最后得到有效质量如表 2 所列.

从表 2 可以看出, 从 S 到 Se 再到 Te, 掺杂元素的原子序数增大, 计算得到的电子有效质量逐渐减小. 这主要是由于随着掺杂元素原子序数的增大, 其引入的晶格应变效应不断增强, 从而显著改变了硅的能带结构, 导致电子有效质量系统性降低; Te 凭借其最大的原子半径, 通过较强的应变效应与轨道杂化, 实现了三者中最低的电子有效质量.

表 2 不同掺杂体系下电子有效质量

Table 2. Electron effective mass in different doping systems.

	Si ₆₃ S	Si ₆₃ Se	Si ₆₃ Te
m_{xx}^*	$1.604 m_0$	$1.555 m_0$	$1.075 m_0$
m_{yy}^*	$1.604 m_0$	$1.555 m_0$	$1.075 m_0$
m_{zz}^*	$1.604 m_0$	$1.555 m_0$	$1.075 m_0$
$\bar{m}^*$	$1.604 m_0$	$1.555 m_0$	$1.075 m_0$

3.3.2 形变势计算

针对 3 种目标晶体结构, 在优化后的晶格参数基础上, 分别沿 3 个正交晶向施加单轴应变, 应变取值范围为 -2% — 2% , 应变步长设定为 1% ^[22], 通过手动提取各应变条件下体系的导带底与价带顶能量数据, 减去真空能级能量以消除能级差异; 应变

步长作为 x 轴、处理后的能量值作为 y 轴, 对二者关系进行线性拟合, 最终计算得到各掺杂晶胞沿不同晶向的形变势, 如图 4 所示.

不同掺杂体系的形变势具体结果如表 3 所列. 可以发现不同掺杂元素体系的形变势对调控的响应特性存在显著差异. 由于 S 原子的原子半径最小, 且与基体 Si 原子差异较小, 原子尺寸匹配度高, 晶格畸变程度较弱, 即使施加 $\pm 2\%$ 单轴应变, 晶格原子的键长、键角变化幅度小, 对 VBM/CBM 能级的“拉扯和压缩效应”不显著, 因此能带边缘能量偏移量小, 最终表现为各方向形变势均处于低水平. 而 Se 的原子半径介于 S 与 Te 之间, 其晶格畸变程度中等, 且 x 方向形变势高于 y 方向和 z 方向, 表明 Se 掺杂后 x 方向的晶格键合对形变更敏感. Te 原子的原子半径最大, 与 Si 原子的尺寸差异显著. Te 取代 Si 后, 会导致局部晶格产生“撑开式畸

变”, 晶格原子间的键长被迫拉长, 键能稳定性下降, 且大尺寸 Te 原子会打破原有的局部对称性^[23]; 当施加单轴应变时, 额外形变的响应更剧烈, 应变引发的键长/键角变化会直接传导至能带边缘, 导致 VBM/CBM 能量大幅偏移^[24], 因此形变势高于 S, Se 掺杂, 但同时 Te 掺杂体系的形变势值最为稳定, 始终维持在 5.4—5.5 eV 的狭窄范围内. 这表明 Te 原子与基体材料形成的化学键具有较强的稳定性, 对外部调控手段的响应相对不敏感, 使得其电子结构相对固定.

表 3 不同掺杂体系下不同方向的形变势
Table 3. Deformation potentials in different directions under various doping systems.

Direction	Si ₆₃ S	Si ₆₃ Se	Si ₆₃ Te
E_x/eV	4.87	4.92	5.49
E_y/eV	3.62	3.30	5.45
E_z/eV	3.29	3.15	5.43

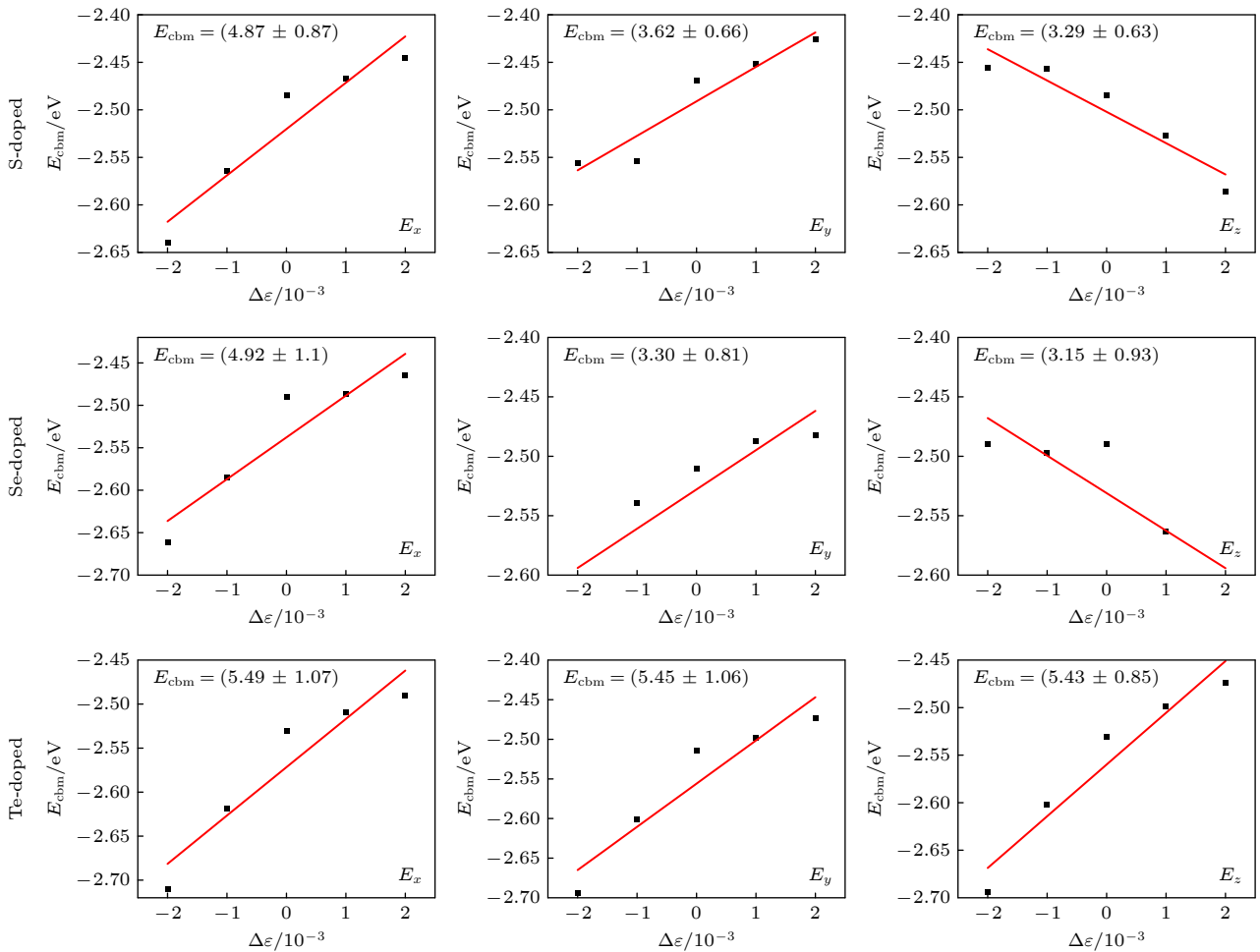


图 4 硫族元素掺杂体系的形变势

Fig. 4. Deformation potential of chalcogen-doped systems.

3.3.3 应变下的电子结构特性

基于 GGA-PBE 泛函理论, 探讨了硫系元素掺杂硅原子在单轴应变作用下的能带结构变化, 应变大小分别选择 -2% , 0% , 2% 来展示较大的应变对能带结构造成的影响. 尽管掺杂的元素不同, 但是不同的掺杂体系应变过后的能带结构在 x , y , z 方向都极其相似, 这表明掺杂元素的种类对该应变下的电子结构影响甚微. 鉴于这种高度相似性, 本文仅以 x 方向为代表展示能带结构, 具体结果示于图 5.

从图 5 可以看出, S, Se, Te 单掺杂后, Si 材料的能带结构没有明显差异. 值得注意的是, 与单晶硅的能带结构相比, 在禁带中可以观察到一条由掺杂引入的杂质能级, 以 Te 为例, 该能级是 Te 原子的价电子与 Si 基体价电子相互作用、形成杂化态的结果. 此外, 掺杂后体系的 VBM 和 CBM 均位于 Γ 点, 且由于杂质掺入后电子增多导致 Si 材料的费米能级向上移动进入含杂质能级的扩展导带内. 在低掺杂时, 杂质电子被局域在各自的原子上, 形成孤立的“杂质能级”, 材料仍是绝缘体. 但在本

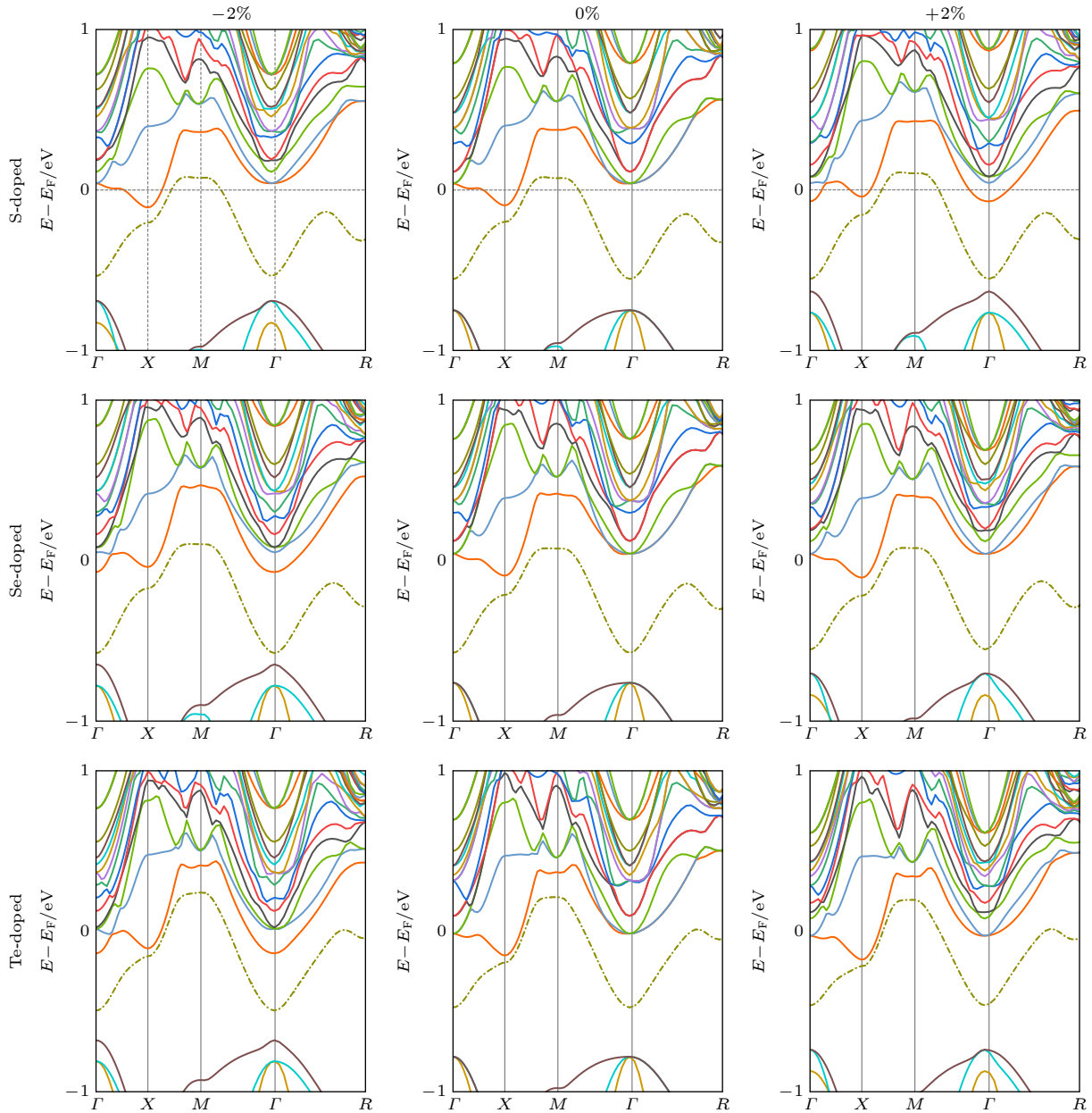


图 5 沿单轴应变方向下硫系掺杂硅的能带结构, 其中弯曲虚线表示杂质能级, 水平虚线表示费米能级, 应变范围为 -2% — 2%
Fig. 5. Energy band structure of chalcogenide doped silicon along the uniaxial strain direction, in which the curved imaginary line represents the impurity level, and the horizontal imaginary line represents the Fermi level the strain range is -2% to 2% .

研究中采用的掺杂浓度超过了临界值(莫特临界浓度),使得杂质原子间的波函数发生重叠,原本局部的杂质能级扩展成为一个窄的杂质带,电子可以在整个晶体中自由运动,材料因而金属化^[25].在无应变条件下,GGA-PBE计算得到的禁带宽度为0.714 eV.在-2%应变条件下,能够明显发现费米能级更加深入导带,但在2%应变下并无明显变化,可能是压缩应变(负应变)打破平衡态电子结构更显著,使原子间距急剧缩小,电子所处的周期性势场被强烈破坏:原子轨道重叠程度大幅增加,导致电子态杂化方式剧变,直接引发能带的分裂、移动,带隙与能带极值变化敏感^[26].而正应变使电子结构进入小拉应变的“线性近似残留”当拉应变较小时,材料可能仍处于“小应变线性响应区”的尾部电子结构变化符合“形变势理论”的线性假设:能带随应变线性移动,但由于拉应变本身对势场的扰动弱,所以能带移动的幅度小^[27].

3.3.4 弹性常数

在材料的线性弹性区内,即应变远低于其弹性极限时,其应力与应变遵循胡克定律所描述的线性关系. $\sigma_i = \sum_{j=1}^6 C_{ij} \varepsilon_j$, 其中 σ_i 和 ε_j 分别表示应力和应变, C_{ij} 是弹性刚度常数,其中 $1 \leq i \leq 6$, 即应变和应力分别有6个独立分量.施加应变后体系的应变能 $\Delta E(V, \{\varepsilon_i\})$, 可按应变张量 ε_i 进行泰勒级数展开并取二阶近似得到(6)式^[28]:

$$\begin{aligned} \Delta E(V, \{\varepsilon_i\}) &= E(V, \{\varepsilon_i\}) - E(V_0, 0) \\ &= \frac{V_0}{2} \sum_{i,j=1}^6 C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j, \end{aligned} \quad (6)$$

式中 $E(V, \{\varepsilon_i\})$ 和 $E(V_0, 0)$ 分别表示施加应变后和基态构型的总能, V_0 是平衡体积. 研究使用能量-应变方法,即通过给结构施加不同应变后计算出体系总能相对于基态能量变化(应变能),再利用公式进行二次多项式拟合,其中二次多项式系数是晶体的某个弹性常数或者弹性常数组合^[29,30].第1种方法优点是每进行一次计算可一次得到 σ_i 六个独立分量,缺点是为了得到准确的应力大小,必须选择更高的截断能和更密集的 K 格点.

弹性常数计算中,对3种晶体结构沿不同方向,总共施加6个应变.在弹性常数的计算公式中 V_0 是完全优化结构的体积,另一部分 $\frac{\partial^2 E}{\partial (\delta l / l_0)^2}$

是体系总能量和所施加应变的二阶导数.利用VASPKIT对总能量和形变的抛物线拟合计算出弹性常数,可以得到一个立方晶系的刚度矩阵.在立方晶系中,独立的弹性常数只有3个: C_{11} , C_{12} 和 C_{44} , 分别为 $C_{11} = 132.66$ GPa, $C_{12} = 65.25$ GPa, $C_{44} = 56.94$ GPa.其刚度矩阵具有特定的对称性,可以通过(7)式计算 x 方向的弹性常数^[31]:

$$E = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + C_{12}}. \quad (7)$$

在立方晶系中,由于晶体的对称性, x , y , z 三个方向是完全相等的.最后得到 S, Se, Te 掺杂体系沿 x , y , z 三个方向的弹性常数均为 94.58 GPa.

3.4 计算电子迁移率

将以上参数代入形变势模型,可以计算出三维材料的载流子迁移率(表4、图6),这些结果对理解三维材料的电子输运特性和器件应用具有重要意义.

表4 3种掺杂模型的电子迁移率
Table 4. Electron mobility of the three doping models.

迁移率/($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Si ₆₃ S	Si ₆₃ Se	Si ₆₃ Te
μ_x	74.8	79.2	160.0
μ_y	135.3	176.0	162.4
μ_z	163.9	193.2	163.6
μ_{avg}	124.7	149.5	162.0

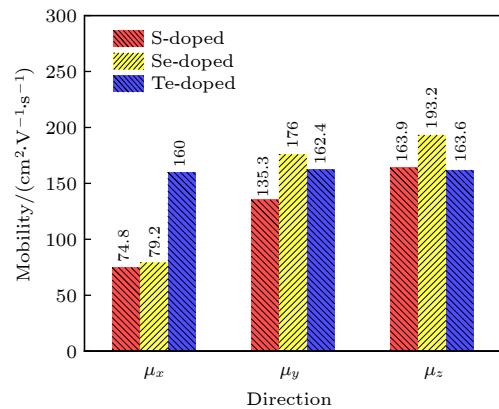


图6 S, Se, Te 掺杂沿不同方向的电子迁移率
Fig. 6. Electron mobility along different crystallographic directions in S-/Se-/Te-doped silicon.

从数据上可以看出不同硫族元素掺杂对载流子迁移率的差异化调控效果,随着掺杂元素从 S, Se 转变为 Te, 电子迁移率逐渐提升,且各向异性逐渐减弱.这是由于 S 与 Se 掺杂原子半径与 Si 接

近,而较小的原子半径与较短的键长导致晶格振动模式呈现强烈的方向依赖性,形变势的大小成为影响迁移率高低的主要因素.同时硫族元素掺杂引入了杂质带,使材料呈现出杂质带主导的类金属输运行为^[32],当杂质带形成后,载流子无需热激发至导带即可在杂质带中迁移.在这种输运特征和电子-声子散射机制的协同作用下,S掺杂体系的电子迁移率从 $74.8\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 提升到 $163.9\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,各向异性比达 2.18. Se 掺杂体系相较于 S 掺杂体系得到了有限的改善:迁移率从 $79.2\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 上升到 $193.2\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,各向异性仍然明显,但却出现了有效质量的降低.这表明 Se 掺杂开始出现了有一定的能带调控能力,但不足以克服声子散射带来的影响,说明仅仅依靠轻微减轻有效质量,无法实现从“散射受限”到“能带主导”的物理机制跨越.而 Te 掺杂体系声子散射更强,不同晶向的形变势上升到 5.43—5.49 eV 的范围区间.尽管 Te 掺杂体系形变势较高,但其平均迁移率依然最高,是因为 Te 原子半径更大,其固有的强自旋轨道耦合效应使能带结构发生变化,相比于 S, Se 掺杂降低至 $1.075 m_0$,有效质量的影响压制住了散射机制带来的负面影响. Te 掺杂策略的有效性说明:在追求高迁移率时,对有效质量的优化必须达到一定程度,才能触发主导物理机制的转换,从而释放出材料的性能.

4 结 论

基于第一性原理计算,本研究系统探讨了硫族元素掺杂对硅电子迁移率的协同调控机制.结果表明,硫族元素掺杂对硅材料的电学性能调控呈现出明显的规律性. S 掺杂体系表现出强烈的各向异性,其最佳方向迁移率达 $160.0\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,但不同方向差异超过两倍; Se 掺杂体系的迁移率提升至 79.2—193.2 $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,各向异性程度明显改善;而 Te 掺杂体系展现出最优的综合性能,在 3 个晶向上都保持了均衡的高迁移率.随着掺杂元素从 S 到 Te,原子半径的增大导致晶格畸变模式从局域化向全局化转变,Te 掺杂产生的均匀应变场有效降低了各向异性,优化了能带结构,降低了载流子有效质量;同时,除了声子散射之外,合金无序散射在不同体系中也造成一定影响,这些机制的协同作用最终决定了各体系的输运特性. S, Se 掺杂

的平衡性能在中等性能电子器件中具有应用潜力;而 Te 掺杂的均衡高迁移率特性使其在三维集成电路、高效热电转换器件及未来量子计算等领域展现出独特优势.这些发现为硅基功能材料的定向设计提供了参考思路.

参考文献

- [1] Roisin N, Lahaye L, Raskin J P, Flandre D 2025 *Solid. State Electron.* **227** 109118
- [2] Yu M S, Tan C W, Yin Y L, Tang J C, Gao X Y, Liu H T, Ding F, Peng H L 2024 *Nat. Commun.* **15** 3622
- [3] Tan C W, Yu M S, Tang J C, Gao X Y, Yin Y L, Zhang Y C, Wang J Y, Gao X Y, Zhang C C, Zhou X H, Zheng L M, Liu H T, Jiang K L, Ding F, Peng H L 2023 *Nature* **616** 66
- [4] Jia W L, He Y, Cao Y L, Wang X M, Lin Z, Li W T, Xu M, Li E L 2022 *Microelectron. Eng.* **168** 207300
- [5] Ban Y, Kato K, Iizuka S, Murakami S, Ishibashi K, Moriyama S, Mori T, Ono K 2023 *Jpn. J. Appl. Phys.* **62** 1054
- [6] Yin W J, Zeng X L, Wen B, Ge Q X, Xu Y, Teobaldi G, Liu L M 2020 *Front. Phys.* **16** 33501
- [7] Shukri S, Deja L 2021 *AIP Adv.* **11** 95118
- [8] González I, Nava R, Cruz-Irisson M, del-Río J A, Ornelas-Cruz I, Pilo J, Rubo Y G, Trejo A, Tagtieña J 2024 *J. Energy Storage* **102** 114087
- [9] Wang K F, Qu S C, Liu D W, Liu K, Wang J, Zhao L, Zhu H L, Wang Z G 2013 *Mater. Lett.* **107** 50
- [10] Fu J, Yang D, Yu X G 2022 *Phys. Status Solidi A* **219** 2100772
- [11] Hu J X, Luo J, Liu Z 2022 *Int. J. Mod. Phys. C* **34** 2250170
- [12] Luo H Y, Li S B, Wang W W 2023 *J. Univ. Electron. Sci. Technol. China* **52** 830 (in Chinese) [罗海燕, 李世彬, 王文武 2023 电子科技大学学报 **52** 830]
- [13] Tse G 2022 *Int. J. Mod. Phys. B* **36** 2250123
- [14] Luan H X, Zhang C W, Zheng F B, Wang P J 2013 *Phys. Chem. C* **117** 13620
- [15] Bardeen J, Brattain W H 1948 *Phys. Rev.* **74** 230
- [16] Frank D J, Dennard R H, Nowak E, Solomon P M, Taur Y, Hon-Sum Philip W 2001 *Proc. IEEE* **89** 259
- [17] Iwai H 2009 *Microelectron. Eng.* **86** 1520
- [18] Zhang L, Zhang P Z, Liu F, Li F Z, Luo Y, Hou J W, Wu K P 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 047101 (in Chinese) [张冷, 张鹏展, 刘飞, 李方政, 罗毅, 侯纪伟, 吴孔平 2024 物理学报 **73** 047101]
- [19] Chen F S, Du L Y, Tan X Y, Li Q 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 077101 (in Chinese) [陈福松, 杜玲艳, 谭兴毅, 李强 2025 物理学报 **74** 077101]
- [20] Karplus M, McCammon J A 2002 *Nat. Struct. Biol.* **9** 646
- [21] Wang V, Xu N, Liu J C, Tang G, Geng W T 2021 *Comput. Phys. Commun.* **267** 108033
- [22] Zhang L, Chen Q H, Cao S, Qian P 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 217201 (in Chinese) [张磊, 陈启航, 曹硕, 钱萍 2024 物理学报 **73** 217201]
- [23] Bardeen J, Shockley W 1950 *Phys. Rev.* **80** 72
- [24] Rodin A S, Carvalho A, Castro Neto A H 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 176801
- [25] Rosenbaum T F, Milligan R F, Paalanen M A, Thomas G A, Bhatt R N, Lin W 1983 *Phys. Rev. B* **27** 7509
- [26] Sun Y, Liu K 2019 *J. Appl. Phys.* **125** 082402
- [27] Cho C, Wong J, Taqieddin A, Biswas S, Aluru N R, Nam S, Atwater H A 2021 *Nano Lett.* **21** 3956
- [28] McSkimin H J, Andreatch P 1972 *J. Appl. Phys.* **43** 2944

- [29] Gaillac R, Pullumbi P, Coudert F X 2016 *J Phys. Condens. Matter.* **28** 275201
- [30] Marmier A, Lethbridge Z A D, Walton R I, et al. 2010 *Comput. Phys. Commun.* **181** 2102
- [31] Hill R 1952 *Proc. Phys. Soc. A* **65** 349
- [32] Chen S P, An D C, Fan W H, Chen H 2024 *J. Materiomics* **39** 306 (in Chinese) [陈浩, 樊文浩, 安德成, 陈少平 2024 无机材料学报 **39** 306]

First-principles analysis of electron mobility in chalcogen (S, Se, Te)-doped silicon*

XU Shunyang¹⁾ DU Lingyan^{1)†} XIANG Hui²⁾ TAN Xingyi³⁾⁴⁾ LI Qiang³⁾

1) (School of Automation and Information Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

2) (School of Physics and Electronic Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

3) (College of Intelligent Systems Science and Engineering, Hubei Minzu University, Enshi 445000, China)

4) (Teacher School of Education, Chongqing Sanxia University of Science And Technology, Wanzhou 404100, China)

(Received 3 December 2025; revised manuscript received 9 March 2026)

Abstract

Silicon-based materials serve as the core platform for the semiconductor industry, and elemental doping modification is a research hotspot for enhancing their carrier transport properties. In this study, the modulation mechanism of carrier mobility in three-dimensional silicon-based semiconductors doped with chalcogen elements (S, Se, Te) is systematically investigated by combining first-principles calculations with deformation potential theory, aiming to clarify the intrinsic correlation between dopant species and material transport performance. A substitutional doping model with a concentration of 1.56% is constructed. The structures are thoroughly optimized using density functional theory-based first-principles calculations, and the crystal structure and thermodynamic stability of each doped system at 300 K are verified. Within the framework of deformation potential theory, the evolution of the band structure under different strain conditions and along different crystallographic directions is analyzed, from which the electron effective mass, deformation potential constant, and elastic modulus are extracted. The electron mobility is then calculated using the Boltzmann transport equation and the relaxation time approximation. The results show that the S, Se, and Te substituted doping structures all exhibit good crystal structure and thermodynamic stability, forming stable doping configurations. The band structures of the doped systems show similar evolution trends along different crystallographic directions under four strain conditions, yet exhibit significant differences in deformation potential and effective mass in response to different dopant species. Among them, the Te-doped system shows the most stable deformation potential constant, consistently within the narrow range of 5.4–5.5 eV, along with the smallest effective mass. This results in an average electron mobility of 162.0 cm²/(V·s), which is significantly higher than those of the Se-doped (149.5 cm²/(V·s)) and S-doped (124.7 cm²/(V·s)) systems. The electron mobility exhibits a clear increasing trend with increasing atomic number of the chalcogen dopant, revealing the modulation behavior of chalcogen doping on the electron transport properties of silicon materials. This study provides theoretical guidance for the doping modification of silicon-based materials and the development of high-performance microelectronic devices.

Keywords: first-principles, chalcogen-doped silicon, mobility, three-dimensional materials

DOI: 10.7498/aps.75.20251658

CSTR: 32037.14.aps.75.20251658

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12304469).

† Corresponding author. E-mail: dulingyan@suse.edu.cn

硫系(S, Se, Te)掺杂硅电子迁移率的第一性原理计算

徐顺阳 杜玲艳 向晖 谭兴毅 李强

First-principles analysis of electron mobility in chalcogen (S, Se, Te)-doped silicon

XU Shunyang DU Lingyan XIANG Hui TAN Xingyi LI Qiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 120804 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251658

CSTR: 32037.14.aps.75.20251658

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251658>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于第一性原理计算单层IrSCl和IrSI的载流子迁移率

First-principles calculations of carrier mobility in monolayer IrSCl and IrSI

物理学报. 2024, 73(21): 217201 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241044>

S, Se共掺杂Si光电特性的第一性原理计算分析

First principles study of photoelectric properties of (S, Se) co-doped Si

物理学报. 2025, 74(7): 077101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241434>

基于形变势理论的掺杂计算 Sb_2Se_3 空穴迁移率

Carrier mobility in doped Sb_2Se_3 based on deformation potential theory

物理学报. 2024, 73(4): 047101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231406>

第一性原理计算研究Cr掺杂 CuZr_2 的电子结构、弹性性质和硬度

First-principles study of electronic structure, elastic properties and hardness of Cr-doped CuZr_2

物理学报. 2025, 74(13): 137101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250264>

单轴应变对 Sb_2Se_3 空穴迁移率的影响

Effect of uniaxial strain on Hole mobility of Sb_2Se_3

物理学报. 2024, 73(11): 117101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240175>

一维 M_6Q_6 ($M = \text{Mo}, \text{W}$; $Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)纳米线的电声耦合超导机制

Electron-phonon coupling superconductivity in one-dimensional M_6Q_6 ($M = \text{Mo}, \text{W}$; $Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) nanowires

物理学报. 2026, 75(8): 117101 <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251790>