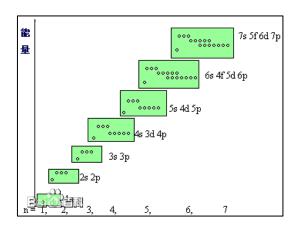
3 分钟上手能带计算和数据分析

今天教给大家如何 3 分钟上手能带结构计算。之前我们介绍了 DFT+U 和杂化泛函两种方法能够调控带隙,能得到和实验值接近的计算带隙值。接下来我们将结合 MatCloud+平台为大家介绍能带结构的计算结果如何分析:

- 1、能带结构相关简介
- 2、能带计算结果初步分析
- 3、MatCloud+能带计算

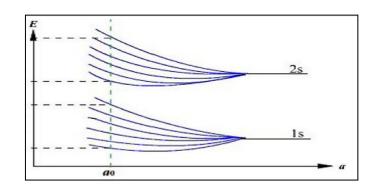
1 能带结构相关简介

1) 能级:原子核外电子的运动轨道。电子运动状态是不连续的,因此各状态对应能量也是不连续的,电子只能在特定的、分立的轨道上运动,各个轨道上的电子具有分立的能量,这些能量值即为能级,如下图。



图片1能级(来源于网络)

2) 能带:晶体是由大量的原子有序堆积而成。此时原子轨道所构成的能级数量非常多,能量差别非常小,可看成是近似连续带,即为能带。



图片 2 能带(来源于网络)

3) 能带结构:在固体物理学中,固体的能带结构(又称电子能带结构)描述了禁止或允许电子所带有的能量,这是周期性晶格中的量子动力学电子波衍射引起的。材料的能带结构决定了多种特性,特别电子性质和光学性质。

导带: 电子未填充的带;

价带: 电子填充的带;

费米能级: k 空间占有电子与不占有电子区域的分界面处的能级。

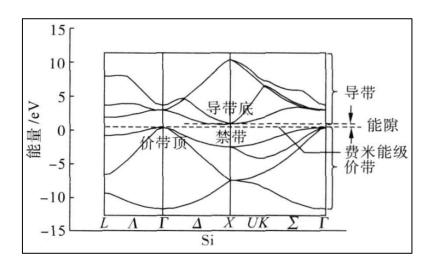


图 3 Si 的能带结构[1]

Reference[1]: 沈阳工业大学, 2009, 03, 0296.

2、能带结构计算结果初步分析

接下来以4篇文献为例,分别讲述能带结构计算在带隙类型、自旋极化、杂质能级和载流子

输运方面的应用。

1) 带隙值

带隙值得大小可以表明此体系是绝缘体、半导体还是导体。其中绝缘体的带隙值一般大于 3 eV, 半导体的带隙值一般为 0~3 eV, 导体的带隙值为 0eV。

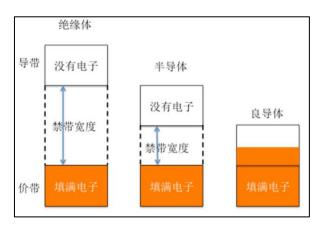


图 4 带隙值

2) 直接、间接带隙

如果导带的最低点(CBM)和价带的最高点(VBM)在同一个布里渊区 k 点处,则为直接能隙,否则为间接能隙。

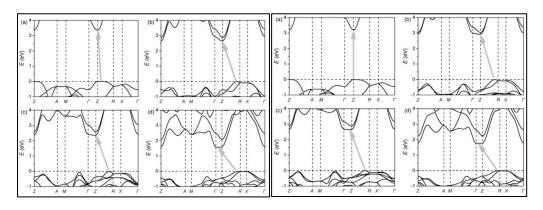


图 5 (a) BiOF, (b) BiOCl, (c) BiOBr, (d) BiOI 的带隙值^[2]

结果表明,对于 BiOF,导带底和价带顶均在 Z 点,显示直接带隙性质,BiOCl、BiOBr 和 BiOI 呈现间接带隙。

Reference[2]: Journal of computational chemistry, 2009, 30(12): 1882-1891.

3) 自旋极化

固体物理中,多电子原子所处的电子状态决定了原子的磁性,当体系中的原子有未成对的电子时,计算其能带结构时需要开启自旋极化。开启自旋极化的能带结构中通常由自旋向上和自旋向下的轨道所组成,分别用 spin up 和 spin down 表示。

通常关注的是费米能级处的能带结构的差异。如果自旋向上和向下的能级与费米能级不相交,此时体系是非磁性体系;如果自旋向上和向下的能级与费米能级相交,则体系是磁性体系。

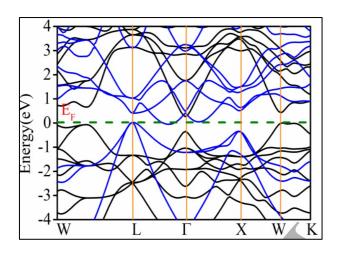


图 6 自旋向上 (蓝色) 和自旋向下 (黑色) 的 Zr2MnAl 能带结构[3]

如果自旋向上的价电子数等于自旋向下的价电子数,得到的材料具有全补偿亚铁磁性自旋无间隙半导体(FCF-SGS)特性,它结合了半金属完全补偿铁磁体(HM-FCF)自旋无间隙半导体(SGS)的性质,在自旋电子器件中具有潜在的应用前景。

本文基于密度泛函理论的第一原理计算,对自旋无间隙 Zr2MnAl 合金的结构、电子、磁性、 热电和晶格动力学特性进行了系统的理论研究。能带结果表明, Zr2MnAl 在自旋向下(黑色) w 点处观察到约 0.48 eV 的间接带隙,而在自旋向上(蓝线)观察到零带隙。因此,电子能带 结构证实了 Zr2MnAl 的全补偿铁磁自旋无隙半导体 FCF-SGS 性质。这种特性使得人们可以设计可调自旋输运的材料。

Reference[3]: J PHYS CONDENS MAT2019, 31(43)

4) 杂质能级

掺杂(取代、间隙、空位)是设计新材料的一种通用研究手段,理论模拟可通过计算非掺杂和掺杂体系的能带结构,将其进行对比会发现在带隙处会出现一条新的、窄的能级,即为杂质能级。当杂志能级位于离价带顶很近的禁带中,此时为受主能级,半导体往往呈现 p 型半导体特性;当杂志能级位于离导带顶很近的禁带中,此时为施主能级,半导体往往呈现 n 型半导体特性。

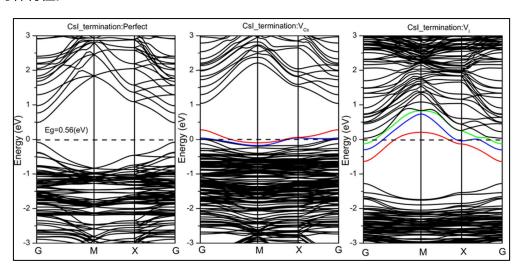


图 7 PbI2 终结面的能带结构(a)完美(b) Pb 空位(c) I 空位[4]

本文采用密度泛函第一性原理计算方法,系统研究了表面固有缺陷对全无机卤化钙钛矿 CsPbI3(001)薄膜结构稳定性和电子性能的影响。

对于 CsPbI3(001)薄膜结构,价带主要由 Pb-6p 和 I-5p 轨道组成,导带主要由 Pb-6p 轨道组成。能带计算结果表明,阳离子空位 VPb 导致费米能级向下移动,价带穿过费米能级,具

有 p 型半导体特性; 阴离子空位 VI 导致费米能向上移动, 导带穿过费米能级, 具有 n 型半导体特性。

Reference[4]: Chemical Physics Letters 734 (2019) 136719.

5) 载流子 有效质量

根据有效质量近似理论,半导体的载流子主要由热激发产生,被激发的空穴和电子分别在价 带最大值 (VBM) 或导带最小值 (CBM) 附近的非常窄的能量范围内积累,公式如下:

$$E(k) - E(0) = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

所以空穴有效质量 m_b^* 和电子有效质量 m_e^* 的计算公式如下:

$$m^* = \frac{\left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^2}{\left(\frac{d^2E}{dk^2}\right)}$$

因此理论上估计有效质量就归结为求 E(k)在极值附近展开式的二次项,因此可以从能级附近的能带曲线变化情况推断有效质量的变化情况。当导带(价带)的曲率变大,向低能(高能)方向移动,则局域性增强,在导带(价带)中的电子(空穴)有效质量相对增大。

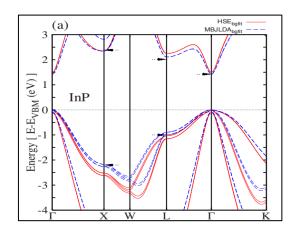


图 8 HSEbgfit 和 MBJLDAbgfit 计算的 InP 能带[5]

Element	Method	$\left m_{\mathrm{split-off}}^*/m_e\right $	$ m_{ m light-hole}^*/m_e $	$\left m_{\mathrm{heavy-hole}}^*/m_e\right $	$ m_{ m electron}^*/m_e $
InP	PBE	0.139	0.073	0.435	0.054
	$MBJLDA_{bgfit}$	0.230	0.143	0.493	0.108
	HSE_{bgfit}	0.212	0.117	0.479	0.085
	Expt.	0.210	0.121	0.531	0.080

表一 HSEbgfit 和 MBJLDAbgfit 计算的 InP 的有效质量

从图 4 可以看出,InP 化合物在 Γ 点去带隙值。在 Γ -point 的 CBM 和 VBM 处,HSEbgfit 计算能带的曲率比 MBJLDAbgfit 方法计算的能带曲率小,意味 HSEbgfit 方法预估估计 InP 化合物的有效质量应该更小。

表 2 拟合出的有效质量值的具体大小有效验证了能带曲率的预估能力。

Reference[5]: PHYSICAL REVIEW B 82, 205212 2010

3. MatCloud+能带计算

MatCloud+平台采用云计算的方式,通过搭建计算工作流,流程化的进行高通量能带结构模拟计算,帮助初学者"一步"完成高通量能带计算。用户仅需要浏览器,就可开展能带计算和数据分析。

1) 计算工作流

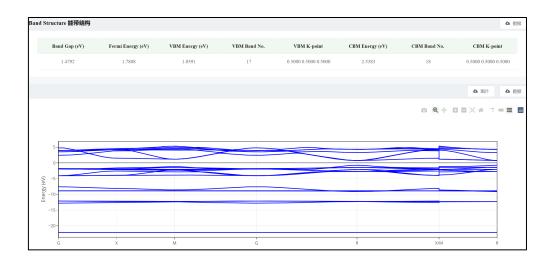
计算能带结构涉及 3 个计算步骤,分别为结构优化、静态计算、能带计算。对于掺杂体系,随着掺杂浓度的变化将会产生多个掺杂结构。对于这种高通量结构的能带性质计算,计算工作量将会很大,计算过程繁琐,对于初学者困难重重。

MatCloud+平台采用云计算的方式,通过搭建计算工作流,流程化的进行高通量能带结构模拟计算,帮助初学者"一步"完成高通量能带计算。



2) 可视化能带计算结果

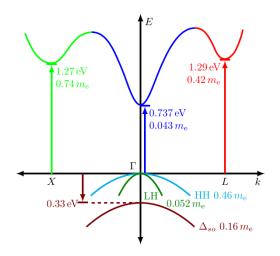
MatCloud+将带隙值、价带顶和导带底对应的布里渊区 k 点、费米能级、价带顶能级、导带底能级以表格的形式呈现;并且能带结构也以可视化的图片形式呈现,右上角支持源数据及图片下载,如下图所示:



3) 电子、空穴有效质量

判断方法:通过查看某条能带的能量跨度来判断。

区别: 窄窗口分布的则表示电子定域分布,电子分布在原子核附近,因此导电性较差。反之导电性能较好



更多 Matcloud+教程可关注 **b 站迈高科技** 更多动态请关注**迈高科技微信公众号**

