

# 四川师范大学本科毕业论文

## 能带反折叠的方法及相关应用

学生姓名	陈珂芯
院系名称	物理与电子工程学院
专业名称	物理学
班 级	2020 级 3 班
学 号	2020070302
指导教师	程才
完成时间	2024 年 4 月 20 日

## 四川师范大学学位论文原创性声明

本人声明：所呈交学位论文能带反折叠的方法及相关应用，是本人在指导老师程才指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品或成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本声明的法律结果由本人承担。

本人承诺：已提交的学位论文电子版与论文纸本的内容一致。如因不符而引起的学术声誉上的损失由本人自负。

学位论文作者：陈珂东 签字日期：2024 年 5 月 19 日

## 四川师范大学学位论文版权使用授权书

本人同意所撰写学位论文的使用授权遵照学校的管理规定：

学校作为申请学位的条件之一，学位论文著作权拥有者须授权所在大学拥有学位论文的部分使用权，即：1) 已获学位的学生必须按学校规定提交印刷版和电子版学位论文，可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库供检索；2) 为教学、科研和学术交流目的，学校可以将公开的学位论文或解密后的学位论文作为资料在图书馆、资料室等场所或在有关网络上供阅读、浏览。

学位论文作者签名：陈珂东 指导老师签名：程才

签字日期：2024 年 5 月 19 日 签字日期：2024 年 5 月 19 日

# 能带反折叠的方法及相关应用

物理学专业

学生姓名：陈珂芯 指导教师：程才

**摘要：**密度泛函理论作为第一性原理计算中的重要方法之一，在理解和预测材料的物理、化学等性质方面发挥着关键作用。掺杂材料能够极大地优化其物理性能，为描述掺杂体系常需使用超胞。然而，使用超胞时，会导致倒格矢的显著减少，进而使布里渊区范围缩小。为了保持周期性，超胞中布里渊区外的能带将折叠至布里渊区内。然而，能带折叠会掩盖晶体原有的能带结构特征，因此需要消除其影响，以获取材料的真实信息。为此，需要探讨能带反折叠的方法，例如基于平面波的能带反折叠方法或基于紧束缚近似的方法。

本文主要介绍湖南师范大学陈明星教授独立开发的 *k*-projection 能带反折叠方法及其相关计算程序 KPROJ。主要以理想石墨烯超胞、缺陷石墨烯和异质结界面 ( $Ge/Al_2O_3$ ) 为例，并展示了它们经过能带反折叠后的能带图像。研究发现，理想石墨烯超胞的能带反折叠图与原胞能带图相同。然而由于微扰的存在，缺陷石墨烯与异质结界面 ( $GeAl_2O_3$ ) 的能带反折叠图与理想石墨烯超胞能带反折叠图之间存在细微差别。我们希望这些研究结果能够为未来从事能带反折叠研究的人员研究提供借鉴和参考。

**关键词：**能带反折叠，掺杂，异质结，KPROJ，密度泛函理论

# Method and related applications of band unfolding

**Specialty:** Physics

**Undergraduate:** Kexin Chen   **Supervisor:** Cai Cheng

**ABSTRACT:** Density functional theory (DFT), as one of the important methods in first-principles calculations, plays a key role in understanding and predicting the physical and chemical properties of materials. Doping materials can greatly optimize their physical performance, often requiring the supercell to describe the doping system. However, the supercells can lead to a significant reduction in reciprocal lattice vectors, thereby shrinking the Brillouin Zone range. To maintain periodicity, bands outside the Brillouin zone of the supercell will fold back into the Brillouin zone. However, band folding can cover the original band structure features of the crystal, so it is necessary to eliminate its influence to obtain the true information of the material. Therefore, methods for band unfolding need to be explored, such as those based on plane-wave or tight-binding approximations.

This article mainly introduces the  $k$ -projection band unfolding method developed independently by Professor Chen Mingxing of Hunan Normal University and its related calculated program, KPROJ. It mainly takes ideal graphene supercells, defective graphene, and heterojunctions (  $Ge/Al_2O_3$  ) as examples and demonstrate their band images after the band unfolding. The study found that the band unfolding picture of the ideal graphene supercell is the same as that of the original cell. However, due to the presence of perturbations, there are slight differences between the band unfolding pictures of defective graphene and heterojunctions and those of ideal graphene supercells. We hope that these research results can provide reference and guidance for future studies on band unfolding.

**Keywords :** Band unfolding, Doping, Heterojunction, KPROJ, Density functional theory

# 目录

摘要 .....	I
ABSTRACT: .....	II
目录 .....	III
1 引言 .....	1
2 理论部分 .....	3
2.1 密度泛函理论 .....	3
2.2 能带折叠 .....	4
2.2.1 声子色散关系图像的折叠 .....	4
2.2.2 电子的能带折叠 .....	7
2.3 能带反折叠的方法 .....	13
2.3.1 基于平面波的能带反折叠方法 .....	13
2.3.2 基于紧束缚的能带反折叠方法 .....	14
2.4 缺陷和掺杂 .....	15
3. 相关应用 .....	16
3.1 石墨烯能带反折叠 .....	16
3.2 缺陷石墨烯能带反折叠 .....	19
3.3 异质结界面 ( $GeAl_2O_3$ ) 能带反折叠 .....	20
4. 结论与展望 .....	22
参考文献 .....	23
附录 .....	24
致谢 .....	31

# 能带反折叠的方法及相关应用

## 1. 引言

固体物理学主要探讨了固体物质的性质以及微观结构的基元（包括离子、电子、原子或两个以上原子构成的基团）之间内部运动的相互作用，以及它们运动状态的规律<sup>[1]</sup>。研究固态物质的性质对于深入理解和有效利用材料具有至关重要的作用。如今，固体物理的研究成果广泛应用到各种领域，例如，通过研究材料的电子结构和导电性质，开发出新型电子材料。通过研究材料的磁性行为，可以应用到磁传感器等领域。其中，能带理论是固体物理学中的重要组成部分。

能带理论是描述电子在固体材料中行为的基本理论之一。能带的形成是由于晶体中有大量原子，且这些原子的排列有规律。当原子处于孤立状态时，电子绕着原子核进行轨道运动。并且不同的轨道对应着不同的能量级别。对于晶体，晶体是由大量原子聚集而成，因其原子重复性的周期性排列而显著。原子能级轨道构成分子轨道，可以将大量分子轨道形成的能级看作为是准连续的，即众多的原子轨道在组合后形成了扩展的能带结构。因此能带理论可用于研究晶体内部电子的运动情况。20 世纪初期，随着量子力学的建立，人们对微观粒子体系展开研究。然而，多粒子体系哈密顿量的表示非常复杂，运算起来十分困难。于是科学家们用到了近似的思想进行简化处理。如玻恩·奥本海默近似，该方法忽略晶体中电子与声子之间的作用，将涉及复杂相互作用的多体系统转化为简化的电子体系模型。将晶体内每一个价电子看成是在离子及所有其它电子产生的平均场内运动，即将多电子问题转化为单电子问题的平均场近似<sup>[2]</sup>。以及由于晶体原子排列具有长程有序性，将晶体场视为周期性势场，周期为可以取到的最小的晶格常数。

1928 年，F. Bloch 从量子力学的角度研究处于周期势场下电子的运动问题，利用晶体的平移对称性将傅里叶公式运用至薛定谔方程从而得到布洛赫定理。由于不同晶体的能带具有不同的数量和宽度，因此在 1931 年，A.H.Wison 提出了一个假说，即晶体中电子的能级可能分裂成多个能带，这就是能带理论。能带根据电子占据的情况被划分为价带（满带）、禁带和导带（空带）。

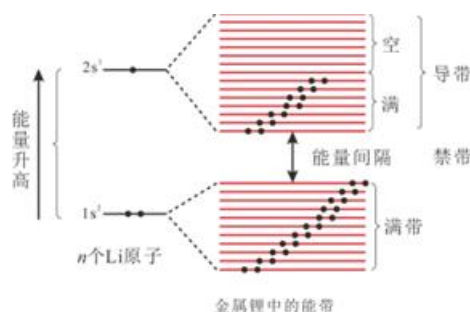


图 1.1 金属锂中的能带（导带、满带）

1964 年, Hohenberg 和 Kohn 基于电子密度与能量的关系建立了一套理论, 通过最小化系统的总能量来求解系统基态的结构。密度泛函理论与第一性原理相结合来研究材料的物理、化学等性质。

能带理论在描述晶体物理性质中起到重要作用, 材料的能带结构图是必不可少的部分。同时理论能带也可以与角分辨光电子能谱 (ARPES) 实验的结果进行比较分析<sup>[3]</sup>。处理具有长程有序性的理想晶体的能带已经有很大的经验。第一性原理计算在理解掺杂和界面对材料电子结构的影响方面起到了重要的作用<sup>[4]</sup>。然而对于掺杂或缺陷等复杂的情况, 人们通常采用虚晶近似 (VCA)、相干近似 (CPA) 以及超胞的方法<sup>[5]</sup>。使用虚晶近似的方法会忽略掺杂导致的一些局域效应。使用超胞的方法处理掺杂情况下的能带弥补了上述虚晶近似方法的缺陷<sup>[5]</sup>。但是在构造超胞的同时, 基矢的方向、大小会发生改变, 布里渊区的大小也随之发生改变, 由于晶体始终具有长程有序的特征, 因此能带会折叠。我国已有对晶体能带折叠的部分研究, 如电子科技大学光电信息学院研究声子晶体超晶格的能带折叠现象, 对二维声子晶体能带折叠情况做了研究<sup>[6]</sup>, 如吉林大学电子科学与工程学院集成光电子学国家重点联合实验室分析的光子晶体超晶格的能带折叠。他们以一维和二维光子晶体超晶格为例, 讨论了光子晶体超晶格的能带折叠情况<sup>[7]</sup>。

研究新型二维材料 (如缺陷或掺杂) 的能带结构具有重要意义。但是, 缺陷和掺杂会导致计算所用周期性的结构变大, 进而在布里渊区中的能带会发生折叠。能带发生折叠后, 会掩盖材料自身能带结构中的一些特性。为了消除能带折叠带来的影响, 得到材料原本的相关信息。可以通过投影的方法将超胞中布里渊区的能带投影, 将能带的折叠部分还原回初始布里渊区, 即能带反折叠。从而得到原胞中对应位置的能带情况。还原出真实的布里渊区, 从而能够更加准确地分析材料的能带结构和电子性质。对于掺杂而得到的新型材料, 通过能带反折叠能够更加精准的分析新材料的电子结构。因此能带反折叠对新型材料的研发具有重要意义。例如, 构造超胞的方法可以应用到双层转角石墨烯结构的构造当中<sup>[14]</sup>。

如今, 随着计算物理学的进步, 计算物理成为处理多粒子体系的重要工具。通过数值模拟和确定计算方法, 我们可以模拟和研究复杂的多粒子体系。如湖南师范大学陈明星教授自主发展的  $k$ -projection 能带反折叠方法和相关的计算程序 KPROJ。基于陈明星教授所研究的基于能带反折叠方法, 以及能带反折叠计算程序的使用说明。得到了石墨烯  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$  的超胞能带反折叠图像、 $5 \times 5 \times 1$  缺陷石墨烯的能带反折叠图像以及异质结界面 ( $Ge / Al_2O_3$ ) 超胞能带反折叠图像。

## 2. 理论部分

### 2.1 密度泛函理论

密度泛函理论是用来研究多粒子体系的方法。1926 年，Schrödinger 基于他对量子力学的研究，利用矩阵力学的思想，提出了薛定谔方程。通过该方程，可以很好的描述微观粒子的运动状态。同时，二阶偏微分方程的解可以得到系统的能量。薛定谔方程的形式如下：

$$\hat{H} = - \sum_i^{\text{electrons}} \frac{h^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_A^{\text{nuclear}} \frac{h^2}{2m_A} \nabla_A^2 - \sum_i^{\text{electrons}} \sum_A^{\text{nuclear}} \frac{e^2 Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^{\text{electrons}} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A>B}^{\text{nuclear}} \frac{e^{2Z_A Z_B}}{r_{AB}} \quad (2.1.1)$$

所述方程式涵盖了电子动能、原子核动能、电子-原子核相互作用、电子-电子相互作用以及原子核-原子核相互作用等多个部分。在确定了适当的初始条件和边界条件之后，我们可以求解薛定谔方程的解  $\varphi(\vec{r})$  并计算体系的能量  $E$ 。对于多粒子体系上述方程的计算量极大，计算相当困难。故此，需对系统进行简化处理。鉴于电子的质量与原子核相差三个数量级，因此电子的运动速度远远大于原子核的运动速度，这样既可以将原子核视为静止，而电子则在原子核周围运动。通过玻恩·奥本海默近似将电子和原子核的运动拆解开来，这样极大降低了波函数的变量。此时哈密密度量表示为：

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \sum_i^N \sum_j^{N_{\text{nuc}}} \frac{Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.1.2)$$

上述中哈密顿量包括三项， $\hat{T}$  表示电子的动能、 $\hat{V}_{ext}$  表示电子与原子核之间的相互作用（外场项）， $\hat{V}_{ee}$  来表示电子和电子之间的相互作用。其中第三项由于电子数目非常多，处理起来较为复杂。Thomas 和 Fermi 假设电子之间没有相互作用将电子的动能  $T$  写成电子密度分布  $\rho$  的泛函，即：  $T(\rho)$

此时哈密顿量表示为：

$$\hat{H} = \hat{T}(\rho) + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee} \quad (2.1.3)$$

该理论被视为密度泛函理论的雏形，但是，这种模型不考虑电子之间的相互作用，电子的动能项并不是那么标准。1964 年，Hohenberg 和 Kohn 提出了 HK 定理：哈密顿的外电场  $V_{ext}$  是电子密度的唯一泛函，即电子密度可以唯一确定外电势。确定了电子密度  $\rho$ ，就确定了外电场  $V_{ext}$ ，即可确定该体系基态的能量。因此，能量与电子密度之间存在着某种关系  $E(\rho)$ ，且泛函的最小值为该系统的基态能量。密度泛函理论是构建多电子体系中电子密度与能量之间的关系，构造它们之间的函数关系，从而得到该体系基态的性质。电子密度是空间坐标的函数，体系的自由度仅为 3 极大的减少了薛定谔方程的求解。



## 2.2 能带折叠

在多电子结构计算中，某些情况需要使用超胞来描述其重复性。使用超胞时，会导致在较小的超胞布里渊区中出现能带结构的折叠<sup>[8]</sup>。首先以一维单原子链为例来描述能带折叠现象。一维原子链相邻两原子间的距离为 $a$ ，通过计算可得第一布里渊区的范围在 $-\frac{\pi}{a}$ 至 $\frac{\pi}{a}$ 。通过一些操作，构造这样的超胞：原胞的大小为超胞大小的 $\frac{1}{2}$ 。超胞的倒格矢长度为原胞倒格矢长度的 $\frac{1}{2}$ ，即布里渊区范围缩小<sup>[3]</sup>。范围缩小至 $-\frac{\pi}{2a}$ 至 $\frac{\pi}{2a}$ 。由于晶体具有长程有序的显著特征，这就导致在超胞布里渊区之外的原胞的能带，会发生折叠从而进入到超胞的布里渊区内，出现了“折叠能带”的情况。由于能带发生了折叠，在超胞的第一布里渊区内就有两条能带。若将原胞扩展成 $n$ 倍超胞，即布里渊区的范围为 $-\frac{\pi}{na}$ 至 $\frac{\pi}{na}$ ，此时超胞的第一布里渊区内会有 $n$ 条能带。能带反折叠能够消除因构建超胞所带来的影响。

### 2.2.1 声子色散关系图像的折叠

以一维单原子链的晶格振动为例，运用求解运动学方程的方法从而得到一维单原子链的声子色散关系为<sup>[9]</sup>：

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{1}{2} aq \right| \quad (2.2.1)$$

其中 $\beta$ 为常数， $q$ 为波矢， $a$ 为晶格常数， $m$ 为原子的质量。色散关系图如图 2.2.1 所示：

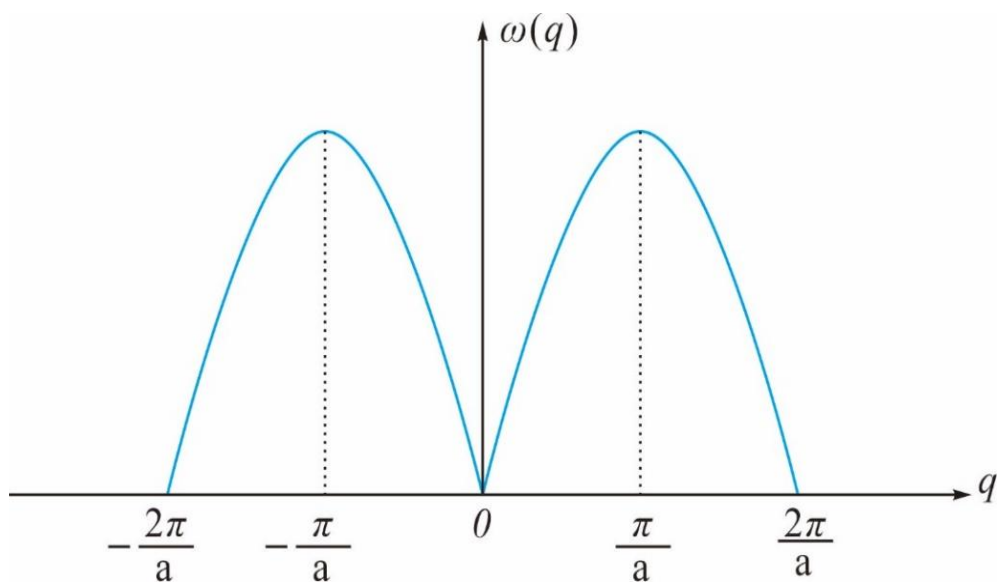


图 2.2.1 一维单原子链色散关系图

一维双原子链的色散关系为<sup>[9]</sup>:

$$\omega_{\pm}^2 = \beta \frac{m+M}{mM} \left\{ 1 \pm \left[ 1 - \frac{4mM}{(m+M)^2} \sin^2 aq \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (2.2.2)$$

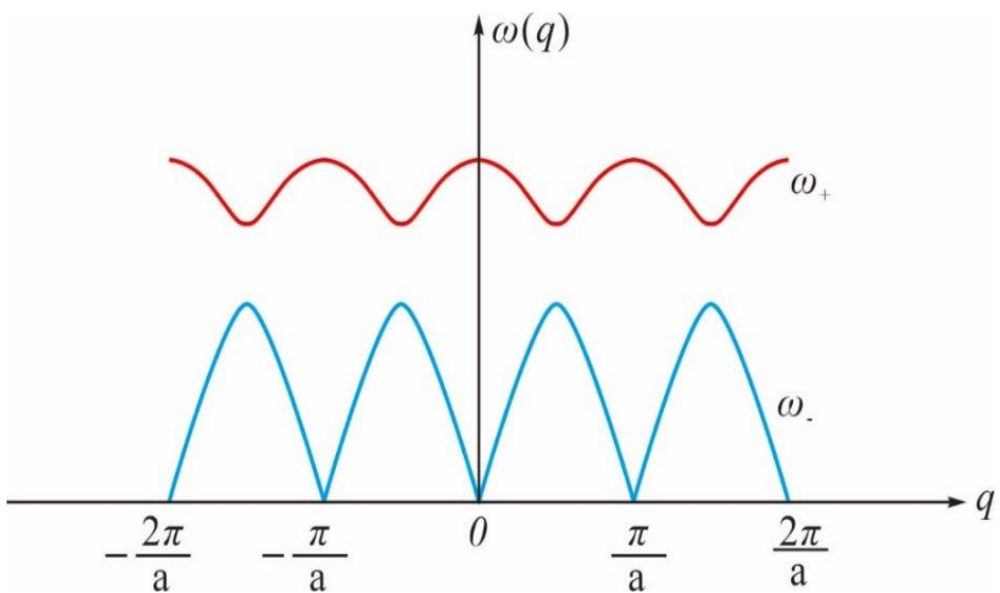


图 2.2.2 一维双原子链色散关系图

其中蓝色曲线代表声学波。其中， $M$  和  $m$  分别为两原子的质量，色散关系图如上所示。

当我们让  $M = m$  时

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{2\beta}{m} \left[ 1 \pm \cos\left(\frac{aq}{2}\right) \right] \quad (2.2.3)$$

此时声子谱仍然是两支，与一维单原子链的结果不同。这是因为当双原子链经过操作变为单原子链时，此时的晶格常数是一维单原子链的晶格常数的 2 倍。此时布里渊区

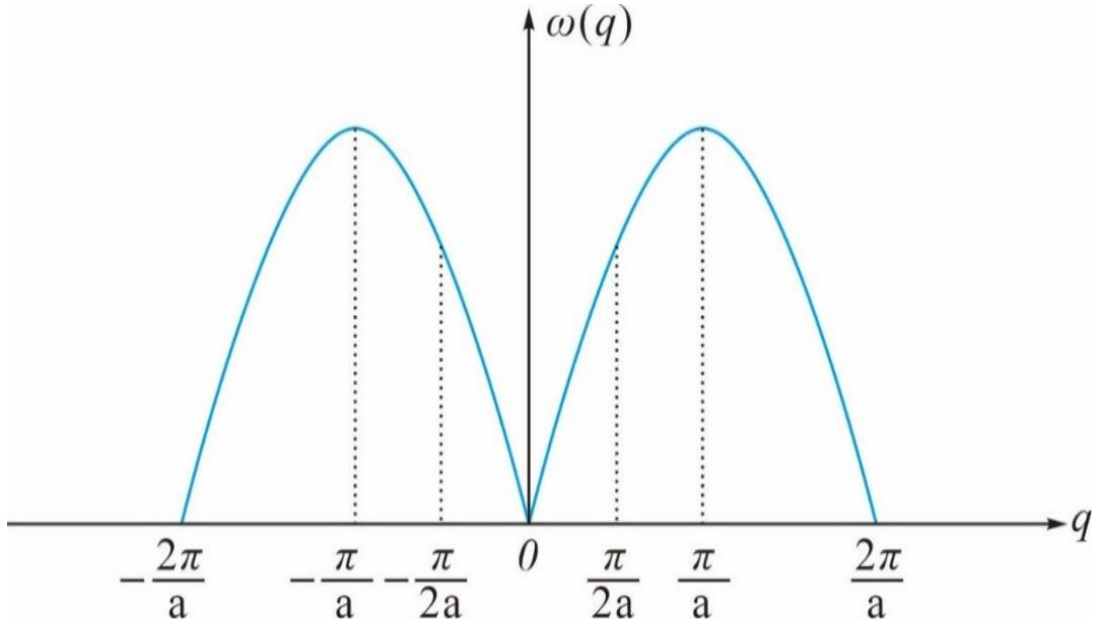


图 2.2.3

的大小发生改变。如图 2.2.3，对于以  $a$  为晶格常数的一维单原子链，第一布里渊区范围为  $-\frac{\pi}{a}$  到  $\frac{\pi}{a}$ 。进行两倍扩胞后，也就是将一维双原子链变为一维单原子链。此时，第一布里渊区的范围缩小至  $-\frac{\pi}{2a}$  到  $\frac{\pi}{2a}$ 。为了保持周期性，布里渊区以外的图像折叠进入第一布里渊区内。如图 2.2.4，蓝色虚线部分发生折叠进入到布里渊区内。

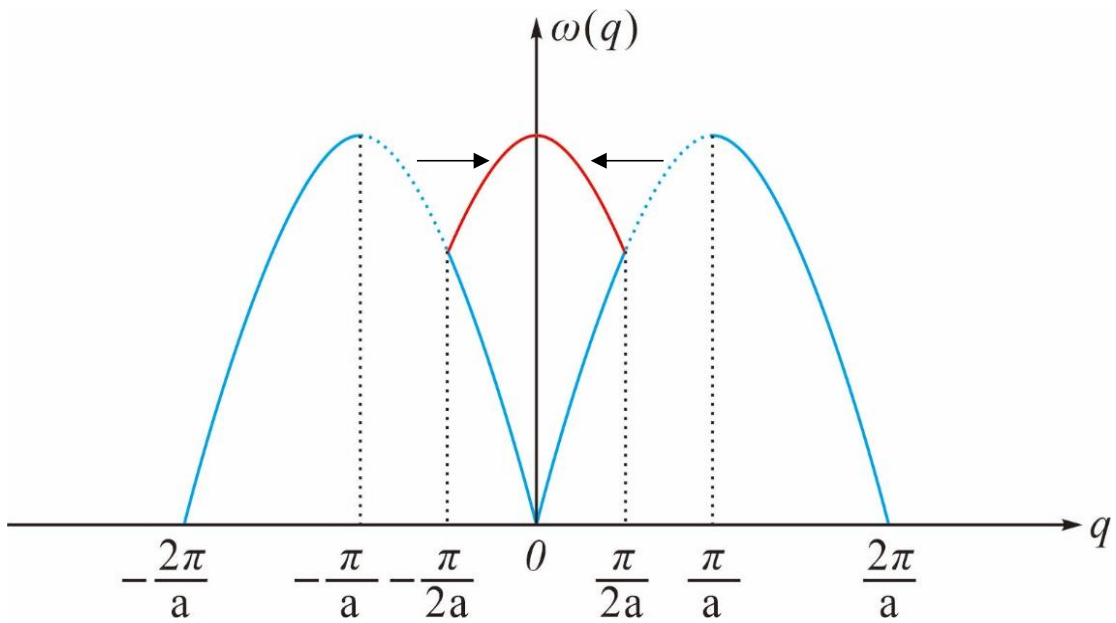


图 2.2.4 一维原子链色散关系折叠图

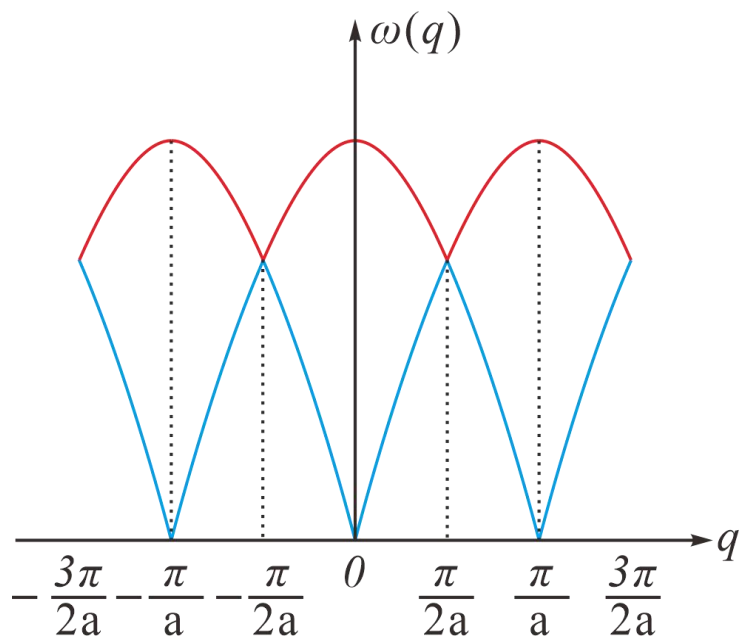


图 2.2.5 一维原子链色散关系折叠图

由于晶体具有长程有序的特征，即一维原子链能带折叠图如图 2.2.5 所示。

### 2.2.2 电子的能带折叠

近自由电子近似是假设周期场的起伏较小<sup>[9]</sup>，用势场的平均值  $\bar{V}$  代替  $V(x)$ 。零级

近似的波动方程为：

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi^0 + \bar{V} \psi^0 = E^0 \psi^0 \quad (2.2.5)$$

波函数与能量本征值的解为：

$$\psi_k^0(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}, E_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \bar{V} \quad (2.2.6)$$

其中波函数中归一化因子中  $L$  为晶格长度  $Na$ 。 $N$  为原子个数， $a$  为晶格常数。波矢  $k$  只能取：

$$k = \frac{l}{Na} (2\pi), (l \text{ 为整数}) \quad (2.2.7)$$

能量本征值的一级修正和二级修正为：

$$E_k^{(1)} = \langle k | \Delta V k \rangle \quad (2.2.8)$$

$$E_k^{(2)} = \sum_{k'} \frac{|\langle k' | \Delta V k \rangle|^2}{E_k^0 - E_{k'}^0} \quad (2.2.9)$$

波函数一级修正为：

$$\psi_k^{(1)} = \sum_{k'} \frac{\langle k' | \Delta V k \rangle}{E_k^0 - E_{k'}^0} \psi_k^0 \quad (2.2.10)$$

微扰  $\Delta V$  为：

$$\Delta V = V(x) - \bar{V} \quad (2.2.11)$$

经计算得到能量的一级修正为 0，计算出  $\langle k' | \Delta V k \rangle$  的值：

$$\langle k' | \Delta V k \rangle = \langle k' | V(x) k \rangle \quad (2.2.12)$$

$$\langle k' | V(x) k \rangle = \frac{1}{Na} \sum_{n=0}^{N-1} \int_{na}^{(n+1)a} e^{-i(k'-k)x} V(x) dx \quad (2.2.13)$$

对于不同的原胞  $n$ ，引入积分变数  $\xi$ ，有：

$$x = \xi + na, V(\xi + na) = V(\xi) \quad (2.2.14)$$

即：

$$\langle k' | V(x) k \rangle = \left[ \frac{1}{a} \int_0^a e^{-i(k'-k)\xi} V(\xi) d\xi \right] \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \left[ e^{-i(k'-k)a} \right]^n \quad (2.2.15)$$

讨论  $k' - k = n \frac{2\pi}{a}$  和  $k' - k \neq n \frac{2\pi}{a}$  两种情况，当  $k' - k = n \frac{2\pi}{a}$  时

$$\langle k' | V(x) k \rangle = V_n \quad (2.2.16)$$

当  $k' - k \neq n \frac{2\pi}{a}$  时,

$$\langle k' | V(x) k \rangle = 0 \quad (2.2.17)$$

即波函数可写成

$$\psi_k = \psi_k^0 + \psi_k^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \left\{ 1 + \sum_n \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m} \left[ k^2 - \left( k + \frac{2n\pi}{a} \right)^2 \right]} e^{i \frac{2n\pi}{a} x} \right\} \quad (2.2.18)$$

二级微扰能量为:

$$E_k^{(2)} = \sum_n \frac{|V_n|^2}{\left[ k^2 - \left( k + \frac{2n\pi}{a} \right)^2 \right]} \quad (2.2.19)$$

但是当  $k = -\frac{n\pi}{a}$  时  $E_k^{(2)}$  趋于无穷大, 无意义。此时只考虑

$$k = -\frac{n\pi}{a}(1-\Delta) \text{ 和 } k' = k = \frac{n\pi}{a}(1+\Delta) \quad (2.2.20)$$

采取近似 处理方法, 波函数写为:

$$\psi = \alpha \psi_{k'}^0 + \beta \psi_k^0 \quad (2.2.21)$$

带入波动方程, 得到

$$a(E_k^0 - E + \Delta V) \psi_k^0 + \beta(E_{k'}^0 - E + \Delta V) \psi_{k'}^0 = 0 \quad (2.2.22)$$

即本征值:

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ (E_k^0 - E_{k'}^0) \pm \left[ (E_k^0 - E_{k'}^0)^2 + 4|V_n|^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (2.2.23)$$

最终得到

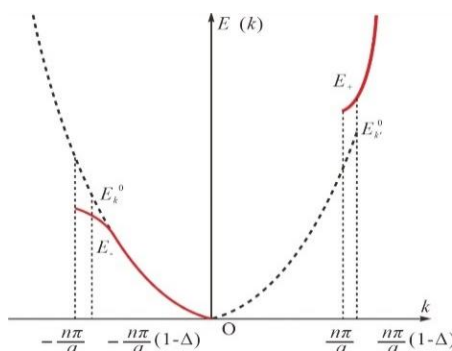


图 2.2.6 能量的微扰

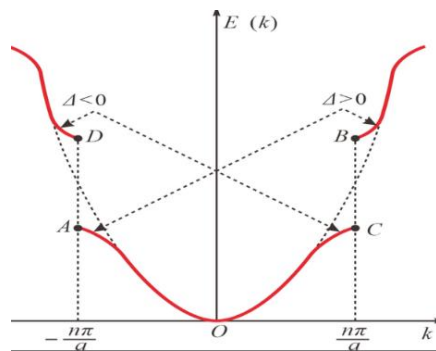


图 2.2.7  $k = \pm \frac{n\pi}{a}$  的微扰

在零级近似中，电子被看成自由电子，能量本征值为：

$$E = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} \quad (2.2.24)$$

如上述图 2.2.7 情况，微扰会使在  $k = \frac{n\pi}{a}$  处，能级较高的地方保持能量不减小的趋势，原来能级较低的地方保持能量不增加的趋势。周期场中电子对的能带图如图 2.2.8 所示。

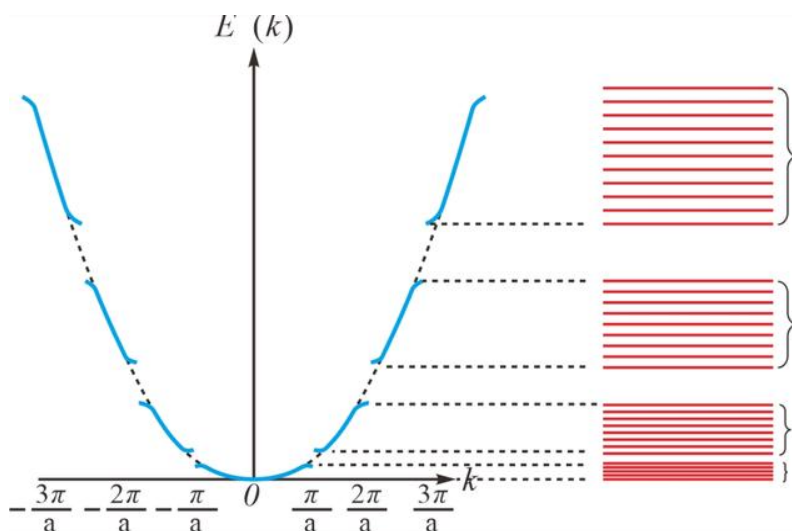


图 2.2.8  $E(k)$  图和能带

以第一布里渊区为例， $E(k)$  图如图 2.2.9 所示：

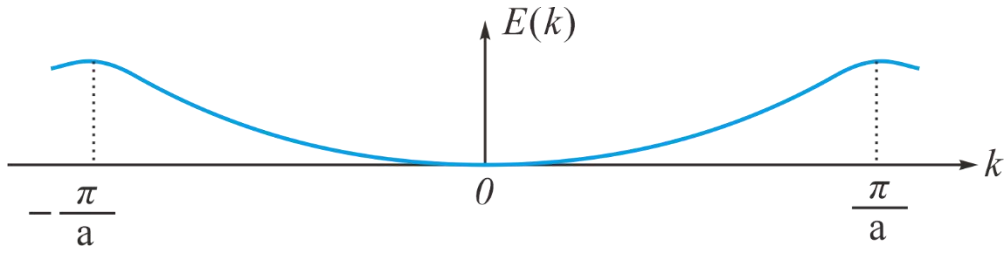


图 2.2.9  $E(k)$  图（第一布里渊区）

第一布里渊区的范围是  $-\frac{\pi}{a}$  到  $\frac{\pi}{a}$ 。人为的进行 2 倍扩胞，此时，第一布里渊区的范围缩小为  $-\frac{\pi}{2a}$  到  $\frac{\pi}{2a}$ 。

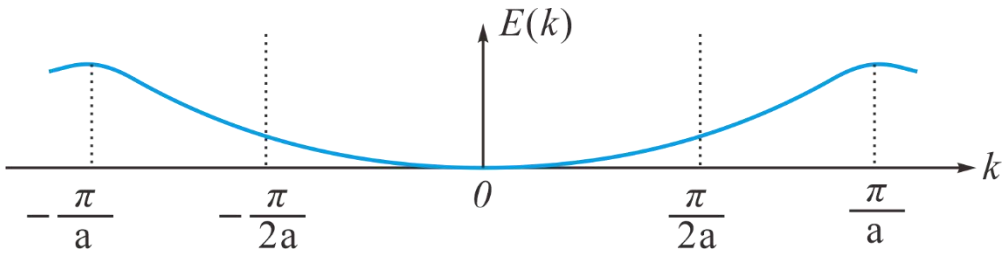


图 2.2.10

为了保持周期性，蓝色虚线部分折叠至扩胞后的布里渊区内（折叠后用红线表示）。如图 2.2.11 所示。

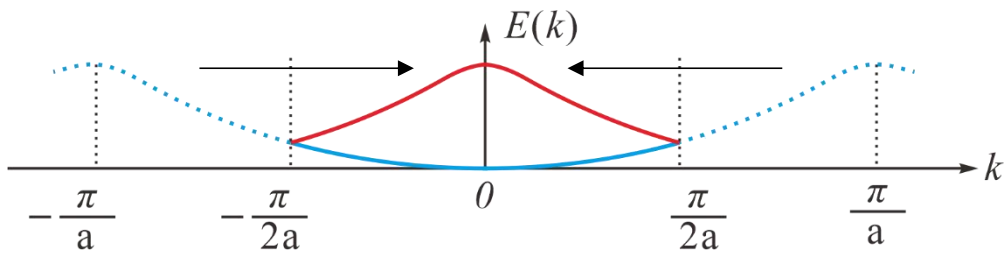


图 2.2.11 近自由电子能带反折叠图

紧束缚近似是电子在一个原子附近时，主要受到该原子的作用，其它原子场对电子的作用看成是微扰作用<sup>[9]</sup>。某格点：

$$\vec{R}_m = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3 \quad (2.2.25)$$

波动方程为：



$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r} - \vec{R}_m) \right] \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) \quad (2.2.26)$$

晶格中电子的波动方程为：

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \phi(\vec{r}) = E \phi(\vec{r}) \quad (2.2.27)$$

$U(\vec{r})$  为周期势场，是各格点原子势场之和，将  $U(\vec{r}) - V(\vec{r} - \vec{R}_m)$  看作是微扰经过计算得到，能量本征值为：

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - \sum_s J(\vec{R}_s) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s} \quad (2.2.28)$$

其中  $\vec{R}_s$  为近邻格点的格矢量，一般只保留近邻项，则有：

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - \sum_{R_s = \text{nearest}} J(\vec{R}_s) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s} \quad (2.2.29)$$

以一维单原子链为例，设晶格常数为  $a$ ，原子的质量为  $m$ 。则有：

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - 2J(a) \cos(ka) \quad (2.2.30)$$

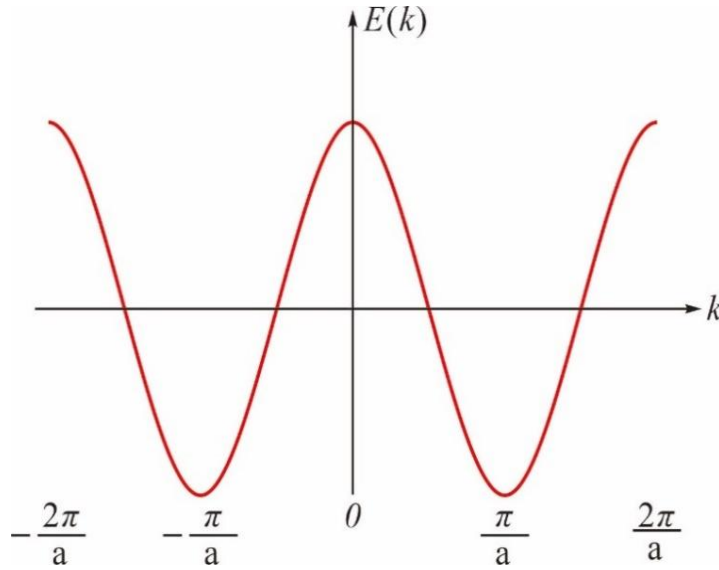


图 2.2.12 紧束缚近似电子  $E(k)$  图

其中  $\varepsilon_i=0$ ， $J_0=0$

对于一维双原子链，晶格常数为  $2a$ ，原子的质量分别为  $m$  和  $M$ 。此时

$$E(\vec{k})_{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ (\varepsilon_m + \varepsilon_M) \pm \sqrt{(\varepsilon_m + \varepsilon_M)^2 - 4 \left[ (\varepsilon_m + \varepsilon_M) - (2J_1 \cos(ka))^2 \right]} \right\}^{[10]} \quad (2.2.31)$$

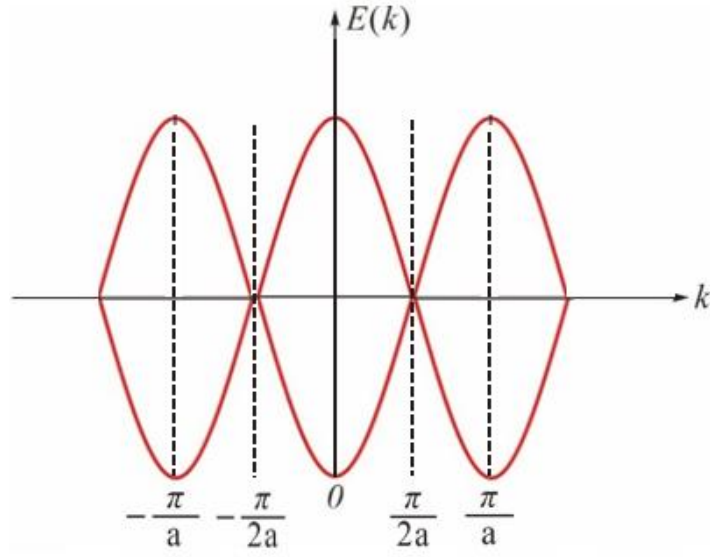


图 2.2.13

如图 2.2.13 所示，由于晶格常数变为  $2a$ ，第一布里渊区的范围由图 2.2.12 中的  $-\frac{\pi}{a}$  至  $\frac{\pi}{a}$  缩小到  $-\frac{\pi}{2a}$  至  $\frac{\pi}{2a}$ 。为了保持周期性，第一布里渊区以外的图像发生折叠，进入到第一布里渊区内。最终能量与波矢的关系图如图 2.2.13 所示。

## 2.3 能带反折叠的方法

### 2.3.1 基于平面波的能带反折叠方法

根据 Bloch 定理，单电子波函数可以由一个具有周期性的平面波表示：

$$\psi(\vec{r}) = u(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2.3.1)$$

其中， $u(\vec{r})$  是一个周期性函数，且与晶格周期相同。平面波是一个标准正交基组，用平面波为基矢的波函数表示为：

$$\psi_{nk}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} C(\vec{g})e^{i(\vec{k}+\vec{g})\cdot\vec{r}} \quad (2.3.2)$$

其中， $\vec{g}$  是倒格晶矢的矢量， $\vec{k}$  是波矢， $C(\vec{g})$  为系数，可以由第一性原理程序求解 Kohn-Sham 方程求得。分别以  $\vec{a}_i$  和  $\vec{A}_i$  表示原胞和超胞的基矢， $\vec{a}_i$  与  $\vec{A}_i$  之间满足以下关系：

$$\vec{M} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \end{pmatrix} \quad (2.3.3)$$

分别以 $b_i$ 和 $B_i$ 表示原胞和超胞的倒格子基矢， $b_i$ 和 $B_i$ 之间满足以下关系：

$$\vec{M} \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \\ B_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \\ B_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix} \quad (2.3.4)$$

即，原胞的基矢可以通过一个变换矩阵变成超胞的基矢，该矩阵 $\vec{M}$ 满足 $|\vec{M}| = N_c$ ， $N_c$ 为超胞中所包含原胞的数目。将超胞中某点的波函数通过平移算符 $\hat{T}$ 和投影算符 $\hat{P}$ 得到原胞的波函数，从而消除能带折叠的影响。

### 2.3.2 基于紧束缚的能带反折叠方法

在紧束缚近似下，原则上通过傅里叶变换可将波函数由原子轨道数值基。随后，按照平面波的方法，得到原胞中某点的波函数（该点对应于第一布里渊区内的某一点）。2005年，Boykin 和 Klimeck 提出了基于紧束缚近似的能带反折叠方法<sup>[5]</sup>。该方法不是用平面波函数来表示，而是通过比较原胞和超胞之间的关系，从超胞波函数中的系数 $C(g)$ 得到原胞波函数中的系数 $C(g)$ 。湖南师范大学陈明星教授给出类似 Boykin-Klimeck 方法的基于紧束缚近似的能带反折叠方法<sup>[5]</sup>。假设，超胞内某一点的波函数为：

$$\phi_{\vec{k}_s}(\vec{r}) = \sum_{n,a} C_{k_s,na} \frac{1}{\sqrt{N_s}} \sum_{R_s} e^{i\vec{k}_s \cdot \vec{R}_s} \varphi_a(\vec{r} - \vec{\zeta}_n - \vec{R}_s) \quad (2.3.5)$$

其中 $N_s$ 为超胞数目， $\vec{k}_s$ 为超胞的布里渊区内的波矢， $\vec{R}_s$ 为超胞内的一个矢量， $\vec{\zeta}_n$ 为超胞内某个原子的坐标。波函数的系数可以由软件计算得到。相对应的，原胞的波函数的表示如下：

$$\psi_{\vec{k}_p}(\vec{r}) = \sum_{j,v} C_{k_p,jv} \frac{1}{\sqrt{N_p}} \sum_{R_p} e^{i\vec{k}_p \cdot \vec{R}_p} \varphi_v(\vec{r} - \vec{\tau}_j - \vec{R}_p) \quad (2.3.6)$$

其中 $N_p$ 为原胞数目， $\vec{k}_p$ 为原胞的布里渊区内的波矢， $\vec{R}_p$ 为对应原胞内的一个矢量， $\vec{\tau}_j$ 为对应原胞内某个原子的坐标。波函数的系数可以由软件计算得到。

$$\phi_{jv} = \frac{1}{\sqrt{N_p}} \sum_{R_p} e^{i\vec{k}_p \cdot \vec{R}_p} \varphi_v(\vec{r} - \vec{\tau}_j - \vec{R}_p) \quad (2.3.7)$$

将超胞波函数 $\phi_{k_s}^-(\vec{r})$ 与 $\phi_{jv}$ 做内积得到以下表达式:

$$\langle \phi_{jv} | \phi_{k_s} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N_p N_s}} \sum_{n,a} C_{k_s,na} \sum_{R_s} e^{i\vec{k}_s \cdot \vec{R}_s} \sum_{R_p} e^{i\vec{k}_p \cdot \vec{R}_p} \left\langle \phi_v \left( \vec{r} - \vec{\tau}_j - \vec{R}_p \right) \middle| \phi_a \left( \vec{r} - \vec{\zeta}_n - \vec{R}_s \right) \right\rangle \quad (2.3.8)$$

引入平移矢量 $\vec{R}_p^M$ , 有:

$$\vec{\zeta}_n = \vec{\tau}_i + \vec{R}_p^M \text{ 和 } \vec{R}_p = \vec{R}_s + \vec{R}_p^M \quad (2.3.9)$$

即

$$\langle \phi_{jv} | \phi_{k_s} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N_p N_s}} \sum_{i,a} C_{k_s,ia}^M \sum_{M, \vec{R}_s, \vec{R}_s^M} e^{i[\vec{k}_s \cdot \vec{R}_s - \vec{k}_p \cdot (\vec{R}_s + \vec{R}_p^M)]} \left\langle \phi_v \left( \vec{r} - \vec{\tau}_j - (\vec{R}_s + \vec{R}_p^M) \right) \middle| \phi_a \left( \vec{r} - (\vec{\tau}_i + \vec{R}_p^M) - \vec{R}_s \right) \right\rangle \quad (2.3.10)$$

对于对应超胞原子的原胞中的原子, 既有 $k_p = k_s$ 。考虑正交基 $v = a$ ,

$\vec{\tau}_j = \vec{\tau}_i$ ,  $\vec{R}_s = \vec{R}_s$ 。即有:

$$\langle \phi_{jv} | \phi_{k_s} \rangle = \sum_{k_s, ia} C_{k_s,ia}^M e^{-i\vec{k}_p \cdot \vec{R}_p^M} \quad (2.3.11)$$

由此推算得原胞波函数的系数。

## 2.4 缺陷和掺杂

在固体物理中, 理想情况下原子是按照一定几何规律排布的, 原子的排列具有周期性即长程有序性, 在实际情况下, 我们所用到的材料并没有这么理想。若晶体结构的某一处空缺了一个或几个原子, 这种情况为“缺陷”。固体的理想平移周期性会受到结构缺陷形式的无序、化合物合金中化学成分的波动、磁性无序等等情况的干扰<sup>[11]</sup>。若将少许杂质原子引入材料中或者将少许其他原子替代材料中的某原子, 这种情况称为“掺杂”。“缺陷”和“掺杂”往往会改变晶体的某些物理性质, 如: 电学性质、光学性质、磁性、热导率等等。从而达到我们实际想要达到的预期效果。常见的掺杂有 $n$ 型掺杂和 $p$ 型掺杂。 $n$ 型掺杂为将比半导体材料多一个价电子的杂质原子加入至半导体材料中。实验发现 $n$ 型掺杂能够加强半导体材料的导电性。 $p$ 型掺杂为将比半导体材料少一个价电子的杂质原子加入至半导体材料中。这样材料中会形成空穴。此外, 研究发现在 $In_2Se_3$ 双层中掺杂平带可以产生多铁性<sup>[12]</sup>, 等等掺杂方法来改变材料的性能。同时, “缺陷”和“掺杂”材料的能带与原胞的能带结构不相同。为了获取“缺陷”和“掺杂”材料的能带信息。可以将超胞的波函数投影到原胞中的耦合 $k$ 点, 以此来获得谱函数<sup>[13]</sup>。

### 3. 相关应用

第一步：用 VASP 进行静态自洽计算得到电荷密度（CHGCAR），进行 SCF 计算需要用到四个输入文件（INCAR、KPOINTS、POSCAR、POTCAR）。其中，INCAR 包含一些算法和优化精度。如 EDIFF 控制自洽场能量差异的收敛标准，LREAL 决定投影算符在什么空间下进行高精度计算。KPOINTS 包含计算的 K 点的信息。POSCAR 中记录了晶体的结构参数、原子的个数以及晶胞中原子的位置等。POTCAR 是赝势文件。得到四个文件后经过运行得到电荷密度（CHGCAR）。

第二步：用第一步得到的 CHGCAR 文件与 INCAR、KPOINTS、POSCAR、POTCAR 文件，共五个文件进行能带计算从而得到波函数（WAVECAR）。

第三步：得到波函数后，用 KPROJ 进行投影计算。这里需要用到上述得到的 WAVECAR 文件以及 INKPROJ 文件，INKPROJ 文件告诉了我们原胞倒格矢与超胞倒格矢之间的变化矩阵。运算 kproj 完成后得到文件 bs\_projected.dat, 将第一步自洽得到的费米能放在 bs\_projected.dat 文件中，完成投影计算后进行画图，

第四步：在 run\_futils 文件中输入范围，运行 run\_futils，最后得到能带投影图。

#### 3.1 石墨烯能带反折叠

如图 3.1.1 所示，石墨烯是碳原子在二维平面上形成的六角密排结构，可以看出原胞的夹角为  $120^\circ$ ，以图 3.1.2 为例， $\vec{a}_1$  和  $\vec{a}_2$  为正空间原胞基矢，这里构造的是一个  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  超胞。图 1.3 中  $\vec{b}_1$  和  $\vec{b}_2$  为倒空间原胞基矢。

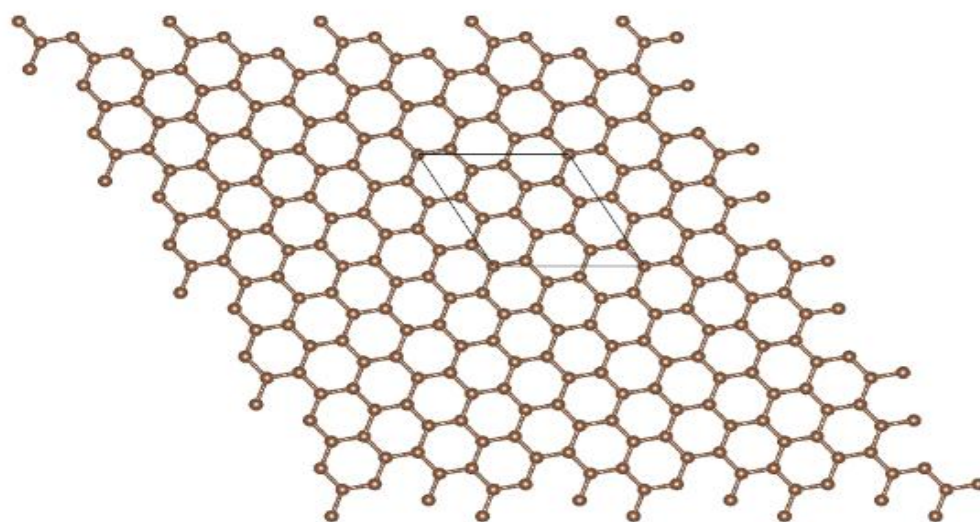


图 3.1.1 石墨烯晶体图

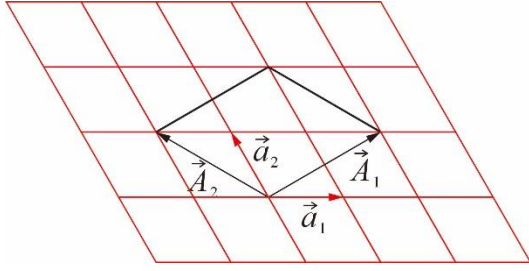


图 3.1.2 石墨烯正空间基矢图

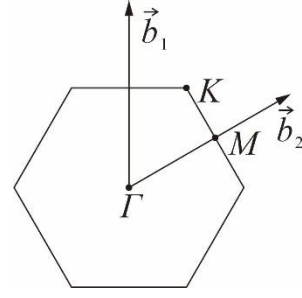


图 3.1.3 石墨烯倒空间基矢图

图 3.1.2 中超胞基矢与原胞基矢的变化关系为：

$$\begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} \quad (3.1.1)$$

倒格空间中超胞基矢与原胞基矢的变化关系为：

$$\begin{pmatrix} 2 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \\ B_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix} \quad (3.1.2)$$

原胞内， $G$  点、 $M$  点、 $K$  点的坐标分别为： $(0,0,0)$ 、 $(0, \frac{1}{2}, 0)$ 、 $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0)$ 。由

$(k'_x, k'_y, k'_z) = (k_x, k_y, k_z) S^T$ ，可得，超胞的 $G$  点、 $M$  点、 $K$  点的坐标分别为： $(0,0,0)$ 、

$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ 、 $(1,0,0)$ 。

构造一个 $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$  的石墨烯超胞，变化矩阵为：

$$\begin{pmatrix} 3 & 1 & 0 \\ -1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.1.3)$$

倒空间超胞的 $G$  点、 $M$  点、 $K$  点的坐标分别为： $(0,0,0)$ 、 $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ 、 $(\frac{4}{3}, \frac{4}{3}, 0)$ 。

根据 $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$  超胞石墨烯设置四个文件（INCAR、KPOINTS、POSCAR、POTCAR），运行得到CHGCAR，根据电荷密度设置ICHARG 的数值（这里设置ICHARG 为11）。运行可以得到波函数（WAVECAR）。设置输入文件INKPROJ，对于 $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$  的石墨烯超胞，变化矩阵为：

$$\begin{pmatrix} 3 & 1 & 0 \\ -1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.1.4)$$

输入文件为该矩阵，该步骤的输入文件为 WAVECAR、INKPROJ。运行 kproj 可以得到 OUTKPROJ 文件和 bs\_projected.dat。将一步自洽得到的费米能输入至 bs\_projected.dat 文件中。最后画图，此时的输入文件为 bs\_projected.dat 和 run\_futil。run\_futil 文件中写明能带图能量的上下限。输入 gnuplot plotbnds.gnu 运行得到 plotbnds\_up.eps 文件。如图 3.1.5 所示，即得到  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$  的石墨烯超胞的能带反折叠图像。（图 3.1.4 为石墨烯能带图）

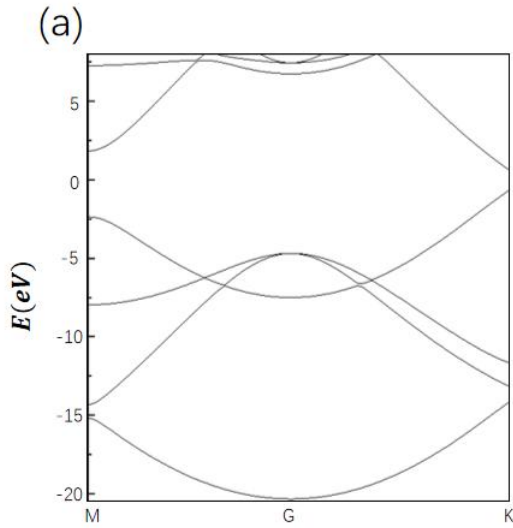


图 3.1.4 石墨烯能带图，M-G-K 路径图

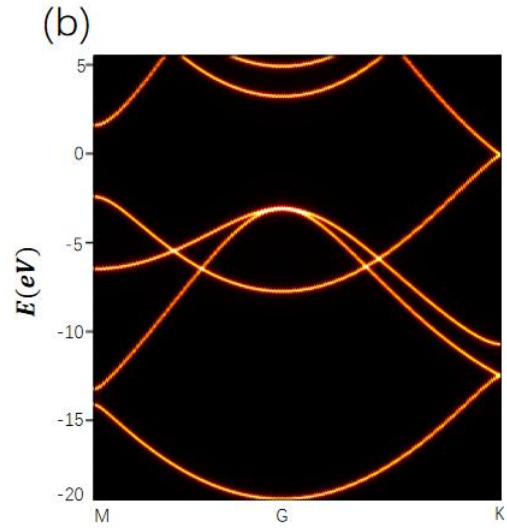


图 3.1.5 石墨烯能带反折叠能带图

石墨烯原胞能带图与石墨烯超胞能带反折叠图相同。

### 3.2 缺陷石墨烯能带反折叠

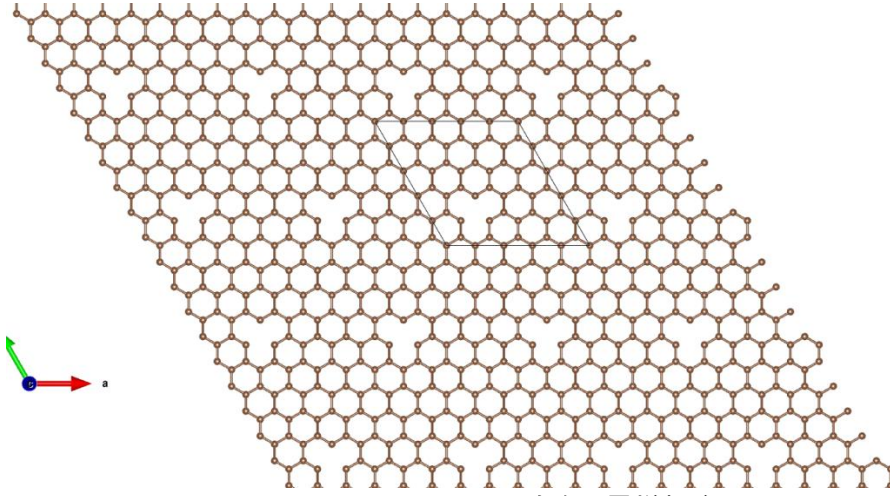


图 3.2.1  $5 \times 5 \times 1$  缺陷石墨烯超胞图

如图 3.2.1 所示，超胞晶体中缺少了一个原子，这是缺陷石墨烯。

首先设置 INCAR、KPOINTS、POSCAR、POTCAR 进行自洽，第二步得到波函数。第三步进行投影计算，此时变化矩阵为：

$$\begin{pmatrix} 5 & 0 & 0 \\ 0 & 5 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.2.1)$$

倒空间超胞的 G 点、M 点、K 点的坐标分别为： $(0,0,0)$ 、 $\left(0, \frac{5}{2}, 0\right)$ 、 $\left(\frac{5}{3}, \frac{5}{3}, 0\right)$ 。重复上述步骤得到缺陷石墨烯反折叠能带图。

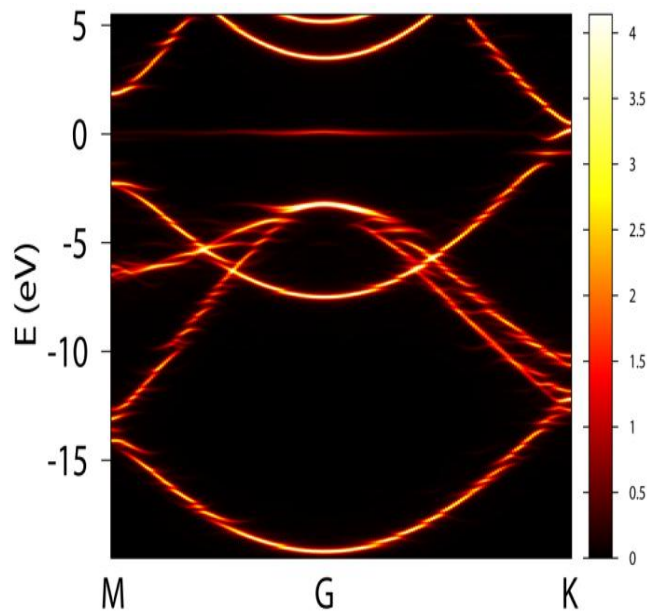


图 3.2.2 缺陷石墨烯反折叠能带图



### 3.3 异质结界面 ( $GeAl_2O_3$ ) 能带反折叠

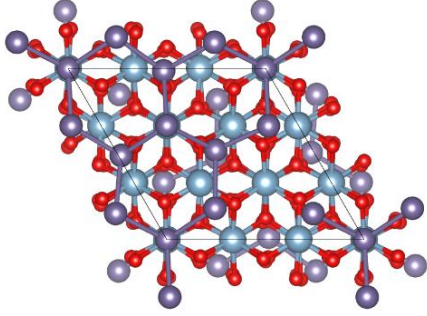


图 3.3.1 异质结界面 ( $GeAl_2O_3$ ) 晶体图

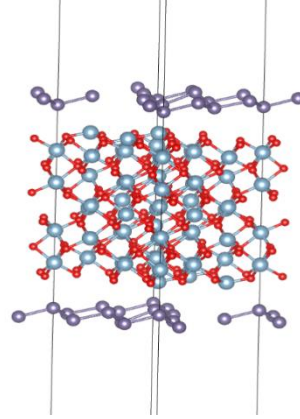


图 3.3.2 异质结界面 ( $GeAl_2O_3$ ) 晶体图

首先设置 INCAR (增加范德华相互作用)、KPOINTS、POSCAR、POTCAR 进行自洽, 得到 CHGCAR, 第二步, 计算能带。由于异质结界面 ( $GeAl_2O_3$ ) 原子数较多, 计算能带时需要耗费的时间非常久。因此, 可以进行拆分, 减少运算时间。在 kpts\_path 下输入起点和终点坐标 ( $M$  点至  $G$  点) 这里有 101 个点。生成 kpts.dat 文件。再在 kpts\_path 下输入起点和终点坐标 ( $G$  点至  $K$  点) 这里有 101 个点。生成 kpts.dat 文件。因此将 202 个点分成 101 个点和 101 个点。随后再将每个文件中分别分为 50 和 51 个点。分别得到 KPOINTS\_1 和 KPOINTS\_2, 分别运行得到波函数。

设置输入文件 INKPROJ, 此时变化矩阵为:

$$\begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.3.1)$$

倒空间超胞的  $G$  点、 $M$  点、 $K$  点的坐标分别为:  $(0,0,0)$ 、 $(0,1,0)$ 、 $\left(\frac{2}{3}, \frac{2}{3}, 0\right)$ 。第三步, 运行得到四个文件: bs\_projected.dat\_1、bs\_projected.dat\_2、bs\_projected.dat\_3、bs\_projected.dat\_4。合并四个文件。最后, 重复上述步骤得到异质结界面 ( $GeAl_2O_3$ ) 反折叠能带图。

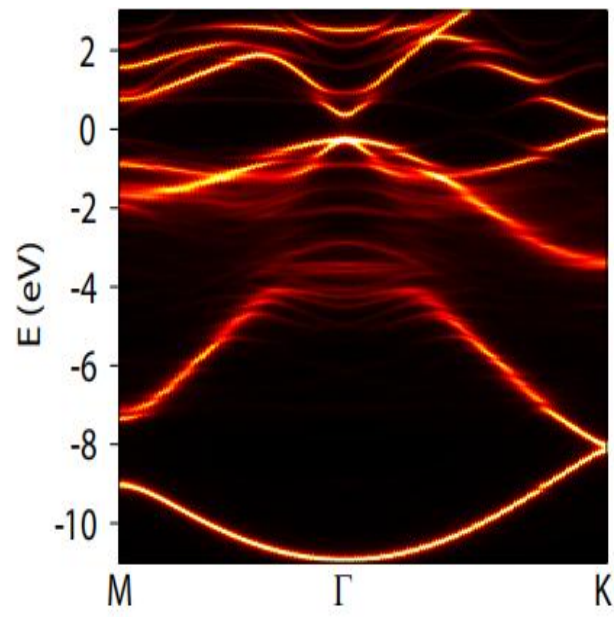


图 3.3.3 异质结界面 ( $GeAl_2O_3$ ) 能带折叠图

## 4. 结论与展望

使用超胞来描述掺杂、缺陷等材料会导致能带折叠，能带反折叠的方法能够得到材料在折叠前的信息，从而消除能带折叠带来的影响。通过陈明星教授研发的 KPROJ 程序可以计算材料的投影能带，得到其能带反折叠图。本文主要依据陈明星教授的操作指南从而得到了理想石墨烯超胞能带反折叠图、缺陷石墨烯能带反折叠图以及异质结界面 ( $GeAl_2O_3$ ) 能带反折叠图。能带反折叠为研究日益发展的新材料的新特性提供了有用的工具，有助于更好、更准确地理解材料的物理性质以及材料内部的电子结构，进而更好地优化新型材料。此外，随着科技不断地发展，计算物理学也逐步发展。计算物理学的研究需要相应的软件与硬件支持，以便对复杂系统进行探索。广泛应用的密度泛函理论已被固体物理学家用于研究固体的物理特性。

已经有关于声子、电子能带反折叠的研究。将能带反折叠的方法推广到磁振子的意义十分重大。并将能带反折叠的方法应用至更多掺杂材料与界面中效应。计算物理是一个快速发展的领域。它将不断增强对复杂模型的精确研究，解决更加复杂的物理问题，推动计算物理在各个领域的应用和研究进展。

## 参考文献

- [1] 苏欣,高峰.Materials Studio 软件在固体物理教与学中的应用[J].伊犁师范学院学报(自然科学版),2018,12(03):85-88.
- [2] 于秦生.能带论的基本思想及其具有普遍意义的结果[J].安庆师范学院学报(自然科学版),1996,(01):52-54+100.
- [3] Mayo S G, Yndurain F, Soler J M. Band unfolding made simple[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2020, 32(20): 205902.
- [4] Chen M, Weinert M. Layer k-projection and unfolding electronic bands at interfaces[J]. Physical Review B, 2018, 98(24): 245421.
- [5] 陈家鑫,陈明星.能带反折叠方法研究进展[J].物理学进展,2023,43(02):25-40.
- [6] 杨立峰,王亚非,高椿明,等.声子晶体超晶格的能带折叠现象[J].材料导报,2008,(03):125-126+130.
- [7] 宋俊峰,刘志良,张健,等.光子晶体超晶格的能带折叠[J].光电子·激光,2002,(07):703-705.
- [8] Farjam, M. "Projection operator approach to unfolding supercell band structures." arxiv preprint arxiv:1504.04937 (2015).
- [9] 黄昆 固体物理[M]. 北京市: 高等教育出版社, 1988.10
- [10] 杨翠红,王璐.紧束缚近似在低维模型中的应用[J].大学教育,2014,(10):161-162.
- [11] Rubel O, Bokhanchuk A, Ahmed S J, et al. Unfolding the band structure of disordered solids: From bound states to high-mobility Kane fermions[J]. Physical Review B, 2014, 90(11): 115202.
- [12] Tian Z, Li J Y, Ouyang T, et al. Do<sup>2+</sup> induced multiferroicity and quantum anomalous Hall effect in  $\alpha$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin films[J]. Applied Physics Letters, 2024, 124(4).
- [13] Dai, Zujian, Gan \*\*, and Lixin He. "First-principles calculations of the surface states of doped and alloyed topological materials via band unfolding method." Computational Materials Science 213 (2022): 111656.
- [14] 陈明星.双层转角石墨烯结构的构建方法浅析[J].大学物理,2021,40(08):8-10+19.

## 附录

相关程序操作流程如下：

第一步：使用 VASP 进行 SCF 静态自洽计算。静态自洽计算需要用到四个输入文件 INCAR、KPOINTS、POSCAR、POTCAR。运行完成后得到电荷密度 CHGCAR。

1)  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$  石墨烯超胞 INCAR 文件内容：

```
SYSTEM = vasp

!Startparameter for this run:
PREC = Normal    medium, high or low
!Electronic Relaxation 1
EDIFF = 1E-06
! EDIFFG = -1E-03
LREAL = Auto    real-space projection

!Ionic relaxation
IBRION = -1
! NSW = 150
! ISIF = 2

!DOS related values:
ISMEAR = -1
SIGMA = 0.02

!Electronic relaxation 2 (details)
ALGO = fast
NELM = 200
```

```
#NPAR = 4
```

2)  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$  石墨烯超胞 KPOINTS 文件内容

```
automatic mesh
0
G
12 12 1
0 0 0
```

3)  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$  石墨烯超胞 POTCAR 文件内容

```
PAW C
4.000000000000000000
parameters from PSCTR are:
VRHFIN =C: s2p2
LEXCH = CA
EATOM = 146.6877 eV, 10.7812 Ry2 Ry
```

4)  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$  石墨烯超胞 POSCAR 文件内容

```
supercell
1.000000000000000000
6.15000000000000004 2.1304224933097191 0.000000000000000000
-4.9199999999999999 4.2608449866194382 0.000000000000000000
0.00000000000000000 0.00000000000000000 10.0000000000000000
C
14
Direct
0.00000000000000000 0.00000000000000000 0.50000000000000000
0.2857142857142847 0.8571428571428541 0.50000000000000000
0.5714285714285694 0.7142857142857153 0.50000000000000000
0.8571428571428541 0.5714285714285694 0.50000000000000000
0.1428571428571459 0.4285714285714306 0.50000000000000000
0.4285714285714306 0.2857142857142847 0.50000000000000000
0.7142857142857153 0.1428571428571459 0.50000000000000000
0.2380952380952408 0.0476190476190510 0.50000000000000000
0.5238095238095255 0.9047619047619051 0.50000000000000000
0.8095238095238102 0.7619047619047592 0.50000000000000000
0.0952380952380949 0.6190476190476204 0.50000000000000000
0.3809523809523796 0.4761904761904745 0.50000000000000000
0.6666666666666643 0.3333333333333357 0.50000000000000000
0.9523809523809490 0.1904761904761898 0.50000000000000000
```

1) 缺陷石墨烯 INCAR 文件内容

与  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$  石墨烯超胞 INCAR 文件内容相同。

2) 缺陷石墨烯 KPOINTS 文件内容

```
automatic mesh
```

```

0
G
5 5 1
0 0 0

```

### 3) 缺陷石墨烯 POTCAR 文件内容

PAW C

4.0000000000000000

parameters from PSCTR are:

VRHFIN =C: s2p2

LEXCH = CA

EATOM = 146.6877 eV, 10.7812 Ry

### 4) 缺陷石墨烯 POSCAR 文件内容

supercell

1.0000000000000000

12.3000000000000007	0.0000000000000000	0.0000000000000000
-6.1500000000000004	10.6521124665485960	0.0000000000000000
0.0000000000000000	0.0000000000000000	10.0000000000000000

C

49

Direct

0.0000000000000000	0.0000000000000000	0.5000000000000000
0.20000000000000028	0.0000000000000000	0.5000000000000000
0.3999999999999986	0.0000000000000000	0.5000000000000000
0.60000000000000014	0.0000000000000000	0.5000000000000000
0.7999999999999972	0.0000000000000000	0.5000000000000000
0.0000000000000000	0.20000000000000028	0.5000000000000000
0.20000000000000028	0.20000000000000028	0.5000000000000000
0.3999999999999986	0.20000000000000028	0.5000000000000000
0.60000000000000014	0.20000000000000028	0.5000000000000000
0.7999999999999972	0.20000000000000028	0.5000000000000000
0.0000000000000000	0.3999999999999986	0.5000000000000000
0.20000000000000028	0.3999999999999986	0.5000000000000000
0.3999999999999986	0.3999999999999986	0.5000000000000000
0.60000000000000014	0.3999999999999986	0.5000000000000000
0.7999999999999972	0.3999999999999986	0.5000000000000000

```

0.0000000000000000 0.6000000000000014 0.5000000000000000
0.20000000000000028 0.6000000000000014 0.5000000000000000
0.3999999999999986 0.6000000000000014 0.5000000000000000
0.6000000000000014 0.6000000000000014 0.5000000000000000

```

1) 异质结界面 ( $GeAl_2O_3$ ) INCAR 文件内容

与  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$  石墨烯超胞 INCAR 文件内容相同。

2) 异质结界面 ( $GeAl_2O_3$ ) KPOINTS 文件内容

automatic mesh

0

G

7 7 1

0 0 0

3) 异质结界面 ( $GeAl_2O_3$ ) POTCAR 文件内容

PAW Al

3.0000000000000000

parameters from PSCTR are:

VRHFIN = Al: s2p1

LEXCH = CA

EATOM = 53.7936 eV, 3.9537 Ry

4) 异质结界面 ( $GeAl_2O_3$ ) POSCAR 文件内容

Ge\_2+Al2O3\_rt3

1.0000000000000000

7.0980358460254411 -4.0980529064204037 0.0000000000000000

0.0000000000000000 8.1961058128408073 0.0000000000000000

0.0000000000000000 0.0000000000000000 39.4181017950076082

Al O Ge

36 54 16

Selective dynamics

Direct

0.0040905972256495 0.3341687203527167 0.3527031234821639 T T T

0.6658312796473087 0.6699218768729077 0.3527031234821630 T T T

0.3300781231270564 -0.0040905972256494 0.3527031234821639 T T T

0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.3855378331294190 F F F

0.6666666666666643 0.3333333333333357 0.3855378331294190 F F F



```

0.3333333333333357 0.6666666666666643 0.3855378331294190 F F F
0.33333333333333286 0.3333333333333357 0.3922824063691195 F F F
0.0000000000000000 0.6666666666666643 0.3922824063691195 F F F
0.6666666666666643 0.0000000000000000 0.3922824063691195 F F F
0.0000000000000000 0.3333333333333357 0.4399516527114855 F F F
0.66666666666666714 0.6666666666666643 0.4399516527114855 F F F
0.3333333333333357 0.0000000000000000 0.4399516527114855 F F F
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.4512112765036633 F F F
0.6666666666666643 0.3333333333333357 0.4512112765036633 F F F
0.3333333333333357 0.6666666666666643 0.4512112765036633 F F F
0.33333333333333286 0.3333333333333357 0.4935202217062908 F F F
0.0000000000000000 0.6666666666666643 0.4935202217062908 F F F
0.6666666666666643 0.0000000000000000 0.4935202217062908 F F F

```

第二步，进行能带计算。需要五个输入文件 INCAR、KPOINTS、POSCAR、POTCAR、CHGCAR。运行完成后得到 WAVECAR 文件。（ $GeAl_2O_3$  原子数目较多，计算能带时进行拆分运算）

1)  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$  石墨烯超胞 CHGCAR 文件内容

```

vasp
1.0000000000000000
  6.150000  2.130422  0.000000
 -4.920000  4.260845  0.000000
  0.000000  0.000000 10.000000
C
14
Direct
0.000000 0.000000 0.500000
0.285714 0.857143 0.500000
0.571429 0.714286 0.500000
0.857143 0.571429 0.500000
0.142857 0.428571 0.500000
0.428571 0.285714 0.500000
0.714286 0.142857 0.500000
0.238095 0.047619 0.500000

```

0.523810 0.904762 0.500000  
0.809524 0.761905 0.500000  
0.095238 0.619048 0.500000  
0.380952 0.476190 0.500000  
0.666667 0.333333 0.500000  
0.952381 0.190476 0.500000

64 64 100  
-.99511996397E-01 -.92626525840E-01 -.74476652301E-01 -.51251745202E-01 -  
.29653248533E-01  
-.13970407376E-01 -.51642273760E-02 -.21186711098E-02 -.36617037720E-02 -  
.96033088499E-02  
-.20066082985E-01 -.33919785173E-01 -.47926341132E-01 -.57615405175E-01 -  
.59451509507E-01

## 2) 缺陷石墨烯 CHGCAR 文件内容

vasp

1.0000000000000000  
12.300000 0.000000 0.000000  
-6.150000 10.652112 0.000000  
0.000000 0.000000 10.000000

C

49

Direct

0.000000 0.000000 0.500000  
0.200000 0.000000 0.500000  
0.400000 0.000000 0.500000  
0.600000 0.000000 0.500000  
0.800000 0.000000 0.500000  
0.000000 0.200000 0.500000  
0.200000 0.200000 0.500000  
0.400000 0.200000 0.500000  
0.600000 0.200000 0.500000  
0.800000 0.200000 0.500000  
0.000000 0.400000 0.500000

```

0.200000 0.400000 0.500000
0.400000 0.400000 0.500000
0.600000 0.400000 0.500000
0.800000 0.400000 0.500000
0.000000 0.600000 0.500000
0.200000 0.600000 0.500000
0.400000 0.600000 0.500000
0.600000 0.600000 0.500000

```

第三步：使用 KPROJ 进行投影计算，需要两个文件 WAVECAR、INKPROJ，运行完成后得到 bs\_projected.dat 文件。将第一步得到的费米能级放至 bs\_projected.dat 文件中。

最后一步：画图所需要的两个文件为 bs\_projected.dat 和 run\_futil。运行完成后得到最终文件，在 Adobe Illustrator 绘图软件中打开文件得到能带反折叠图。

run\_futil 文件内容

```

#!/bin/bash
# requiring file bs_projected.dat
/apps/users/gauss/softwares/kproj/src/futils <<!
emin = -19.5
emax = 5.5
de = 0.025
dele=0.06
x
!
```

## 致谢

在本科毕业论文撰写的过程中，我深受到了许多人的帮助与鼓励。在这里，我要表达最诚挚的感谢！

涓涓师恩，铭记于心！首先，我要衷心的感谢我的指导老师程才老师。在这半年来，他悉心传授给我相关的专业知识。由于此前并没有对该领域有过多的了解，在初期我处于一个懵懂无知的状态。但是在程才老师认真细致，耐心负责的教导下，我逐渐对该方向有了了解，并且有了部分自己的理解。无论是理论知识的传授，还是软件的入门学习。他都不辞辛苦，耐心地教导我。尤其是在软件操作上。此前，我对物理学的相关软件的使用一无所知。但是程老师非常耐心细致的教会我怎么跑程序，怎么用绘图软件。每当我在操作软件上遇到困难和问题的时候，他总是耐心的指出哪里出现问题，应该怎么解决。如果没有程老师的悉心教导，我无法这么快速的掌握到这些知识和技巧。他不仅在学术上给予了我耐心的指导，还在生活和升学上给予了我莫大的关心和支持。非常关心我的考试情况，并指导我与其他老师进行交流。程老师的关心和指导都让我感受到了巨大的温暖，也让我更加有动力有信心去应对考试。总之，没有程老师的关心和指导，我没有办法顺利完成我的本科毕业论文，也没有办法获得这么好的升学机会。

其次，我要感谢我的家人，特别是我的父母、奶奶。她们总是会给我最大的关心和支持。她们不但会给予我在物质上的支持，最重要的她们会给予我最大的精神支持。在生活上，她们无微不至的照顾我。每当我在论文上遇到困难情绪紧张时，她们总是能安慰我鼓励我。陪我散步聊天，缓解压力。是你们的支持，让我能够专心的完成论文。

此外我还要感谢我的同学们，尤其是同组的补同学。面对问题我们经常一起讨论，在我遇到问题时，她总是热心的帮助我，解答我的疑问。在她这里，我收获到了很多。还有我的室友们，她们的陪伴和鼓励也让我感受到温暖。以及和我不在一座城市的朋友。她也会在我写论文感到焦虑时，在电话里给我加油打气。因此非常感谢同学们、朋友们对我的支持和帮助，你们给我的建议和温暖对我的学习起到了积极作用。

再次感谢这段时间来鼓励和帮助过我的人们，没有你们的支持，我将无法完成好这篇论文。

2024 年 4 月

陈珂芯