西南大学材料与能源学院

本科课程实验报告

课程名称：计算材料学

授课专业：材料物理

班级年级：2023 级材料物理 3 班

学生姓名：黄德勇

课程成绩：

教师姓名：刘华可

20 25 -20 26 学年第 二 学期

西南大学材料与能源学院

实验报告

姓名:黄德勇　学号:222023319210132　专业班级:材料物理3班　成绩:

实验课程	计算材料学		
实验名称	分子能带计算与各原子的轨道分析		
实验时间	2026年5月14日	实验地点	25-0006-02

一、实验预习

1. 实验目的

(1) 以CaF_2和GaAs为计算对象，在Materials Studio中完成能带结构和态密度的计算，学习电子结构计算的完整流程。

(2) 通过对比两种材料的能带结构，识别直接带隙与间接带隙，提取带隙宽度，结合PDOS分析各原子轨道对价带和导带的贡献，理解电子态的轨道起源。

(3) 通过电子密度差分图的三维可视化，直观辨别CaF_2的离子键和GaAs的共价键特征，理解化学键类型与电子结构的对应关系。

(4) 结合附图中的能带拓扑分类，讨论带隙类型对光电材料应用的影响。

2. 实验原理

能带结构理论

在周期性势场中，电子的波函数满足Bloch定理：

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\, u_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

其中，n为能带指标，$\vec{k}$为波矢，$u_{n\vec{k}}(\vec{r})$为与晶格同周期的周期函数。对应的本征能量$\varepsilon_n(\vec{k})$构成能带，在布里渊区高对称路径上的分布即为能带结构。

Kohn-Sham方程在倒空间的矩阵形式如下：

$$\sum_{\vec{G}'}\left[\frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k}+\vec{G}|^2\delta_{\vec{G}\vec{G}'} + V_{eff}(\vec{G}-\vec{G}')\right]c_{n\vec{k}}(\vec{G}') = \varepsilon_{n\vec{k}}\, c_{n\vec{k}}(\vec{G})$$

能带结构计算分为两步：首先做自洽场(SCF)计算得到收敛的电荷密度，再在高对称路径上做非自洽计算(Non-SCF)求解本征值。

带隙的定义与分类

带隙定义为价带顶(VBM)与导带底(CBM)的能量差：

$$E_g = E_{CBM} - E_{VBM}$$

若VBM与CBM位于同一k点，电子跃迁无需声子参与，跃迁概率较高，对应高效光电材料，例如GaAs。

情形(a)：直接带隙. VBM与CBM位于同一k点，电子跃迁无需声子参与，跃迁概率高.

$\vec{k}_{VBM} = \vec{k}_{CBM} = \vec{k}_{+}$

情形(b)：间接带隙. VBM与CBM位于不同k点，光学跃迁需要声子辅助动量守恒，跃迁概率低.

$\vec{k}_{VBM} \neq \vec{k}_{CBM}$, $E_g^{k_+} \neq E_g^{k_-}$

情形(c)：带隙反转. 两个k点的带隙符号相反，出现能带反转是拓扑绝缘体的标志性特征，表面态受时间反演对称性保护.

$E_g^{k_+} > 0$, $E_g^{k_-} < 0$ ⇒ 能带交叉

态密度(DOS)与投影态密度(PDOS)

总态密度定义为：

$$g(E) = \frac{1}{N}\sum_{n,\vec{k}} \delta(E - \varepsilon_{n\vec{k}})$$

实际计算中用Gaussian展宽代替δ函数：

$$g(E) = \frac{1}{N}\sum_{n,\vec{k}} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(E-\varepsilon_{n\vec{k}})^2}{2\sigma^2}}$$

投影态密度(PDOS)进一步将各k点本征态投影到原子轨道基上：

$$g_{\alpha lm}(E) = \sum_{n,\vec{k}} |\langle \phi_{\alpha lm} | \psi_{n\vec{k}} \rangle|^2 \delta(E - \varepsilon_{n\vec{k}})$$

其中，$\phi_{\alpha lm}$为第α个原子的$|l,m\rangle$轨道. PDOS直接揭示各原子、各轨道对特定能量范围内的电子态贡献，是判断化学键性质的核心工具.

电子密度差分图

电子密度差分定义为：

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{crystal}(\vec{r}) - \sum_{\alpha} \rho_{atom,\alpha}(\vec{r})$$

即晶体电子密度减去孤立原子电子密度之和. $\Delta\rho > 0$(电荷积累)区域颜色偏蓝，$\Delta\rho < 0$(电荷亏损)区域颜色偏红. 通过等值面(Isosurface)的空间分布，直观判断键合类型：

- $\Delta\rho$积累在键区(两原子间) ⇒ 共价键(方向性)
- $\Delta\rho$积累在阴离子球形区域 ⇒ 离子键(球对称性).

离子键与共价键的电子结构特征对比

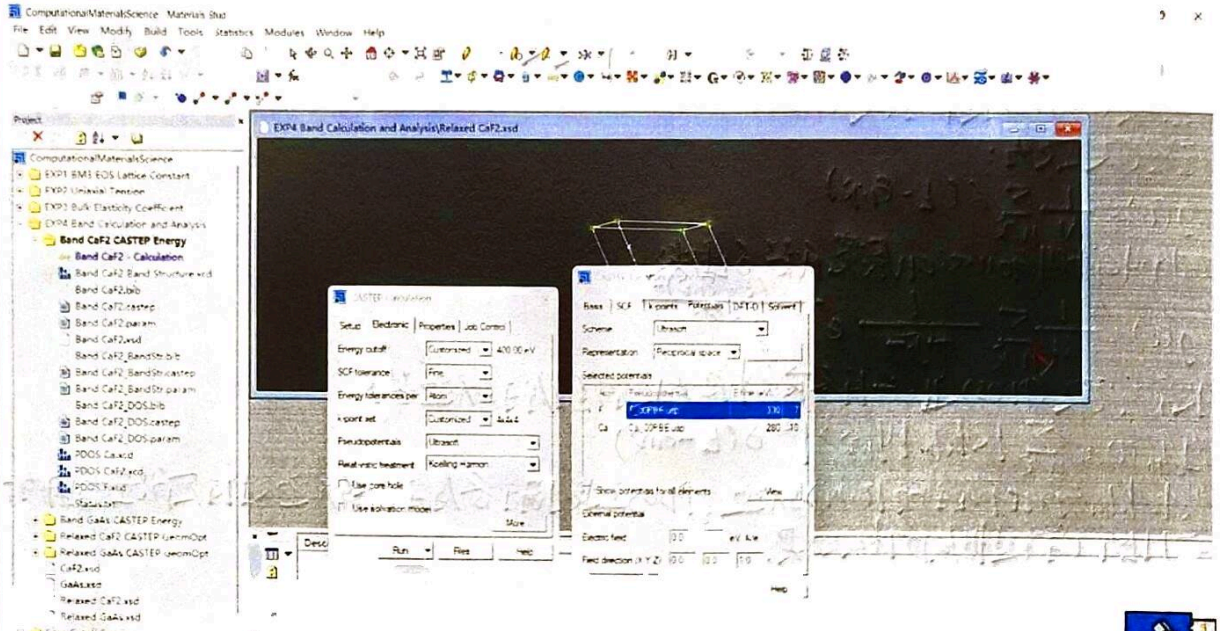
特征	离子键(CaF_2)	共价键(GaAs)
成键机制	电子从阳离子完全转移到阴离子	两原子间电子共享
电子密度差分	积累在F⁻的球形区域	积累在Ga-As键区，有方向性
PDOS特征	Ca与F轨道能量分离明显	Ga与As轨道能量区间大量重叠
带隙特征	宽带隙绝缘体	窄带隙半导体
键的方向性	无方向性	有方向性(sp^3杂化)

二、实验过程

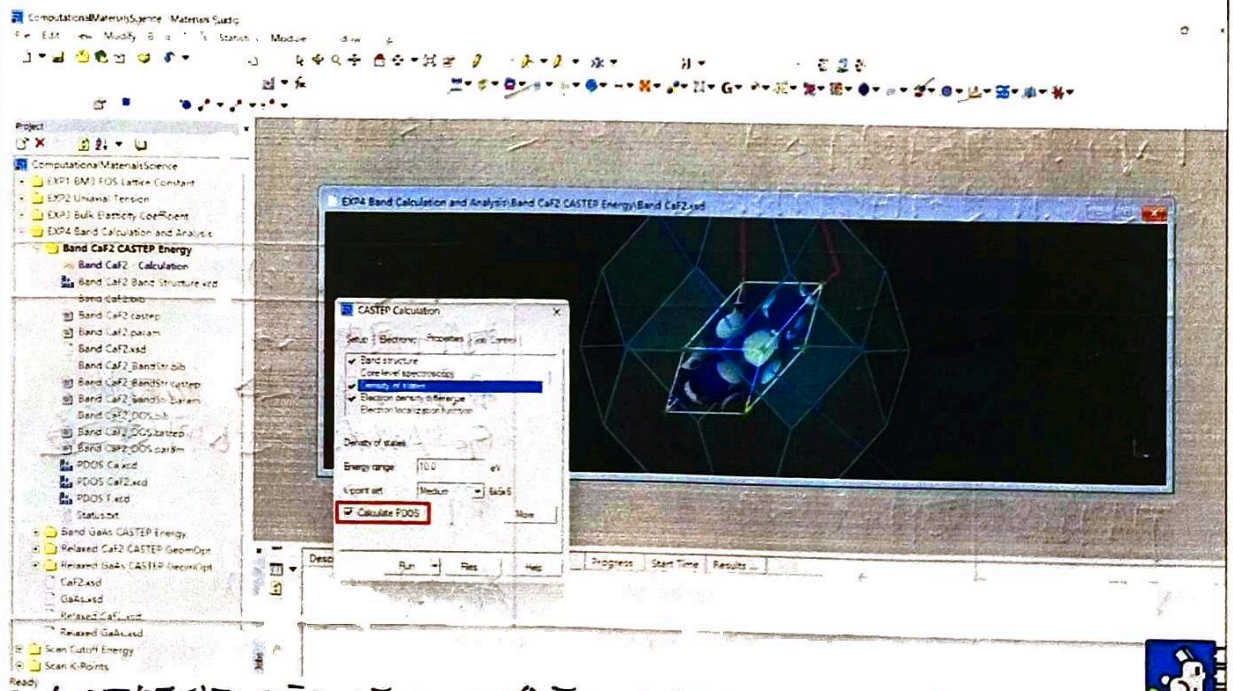
1. 实验过程记录

(1) 晶体结构建立与弛豫

本实验计算两种材料.



CaF_2 (萤石型 $Fm\bar{3}m$) 原胞中有3个原子 (1个Ca位于4a (0,0,0), 2个F位于8c (0.25, 0.25, 0.25)) 弛豫后的晶格常数 $a=5.463Å$.

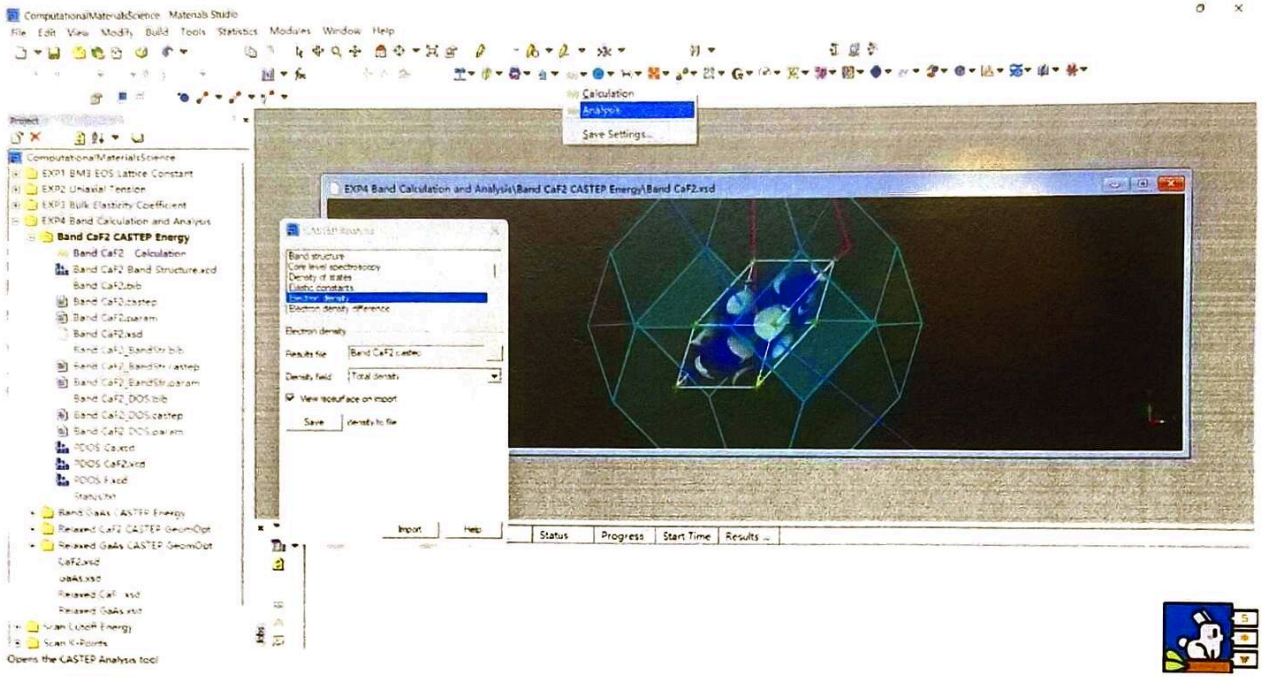


GaAs (闪锌矿型, $F\bar{4}3m$) 原胞中有2个原子 (Ga位于4a(0,0,0), As位于4c(0.25, 0.25, 0.25)), 弛豫后的晶格常数 $a=5.653Å$.

两种材料均先进行几何优化后, 再以弛豫后结构进行能带计算.

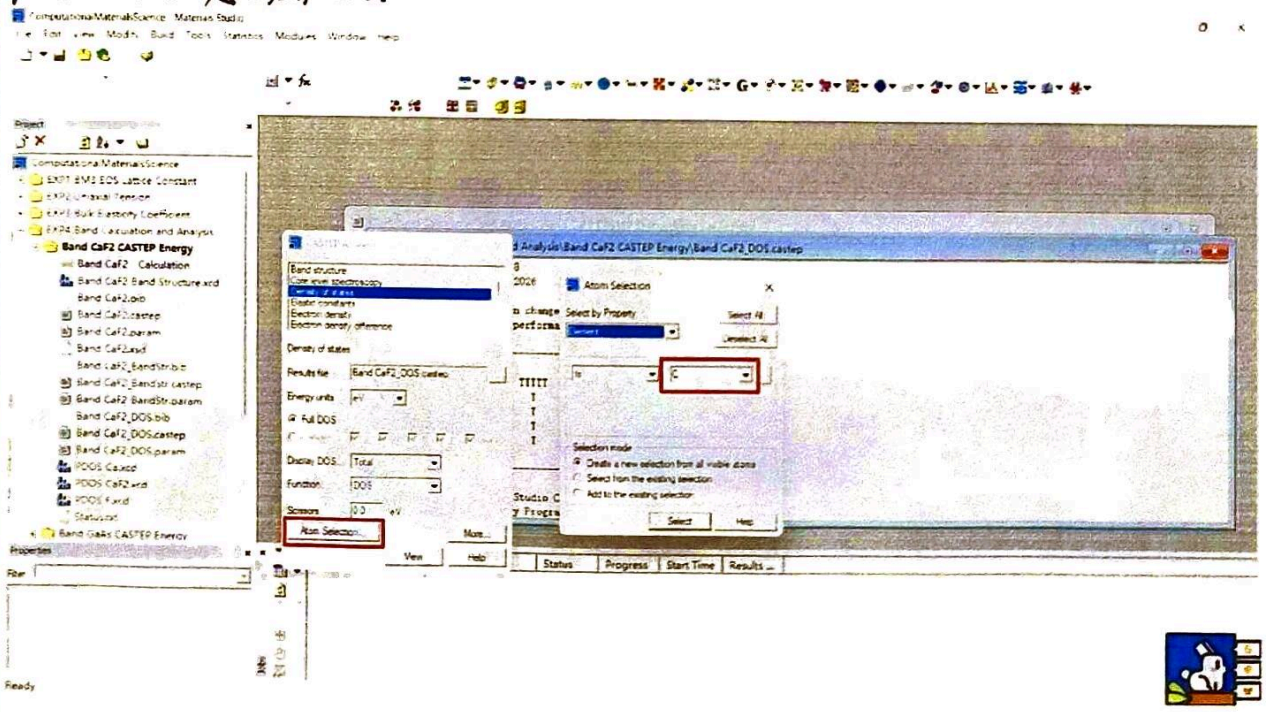
(2) 能带结构计算

在 CASTEP 中选择 Analysis 并且设置为对能带进行分析。



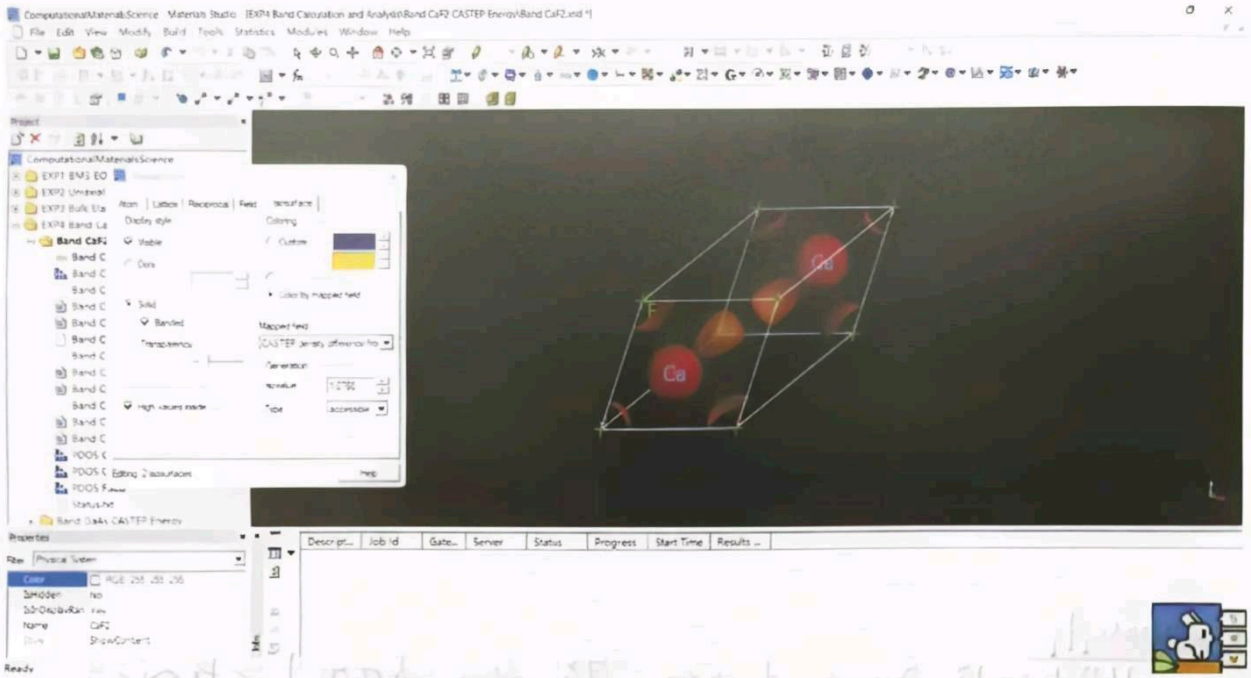
(3) PDOS分析

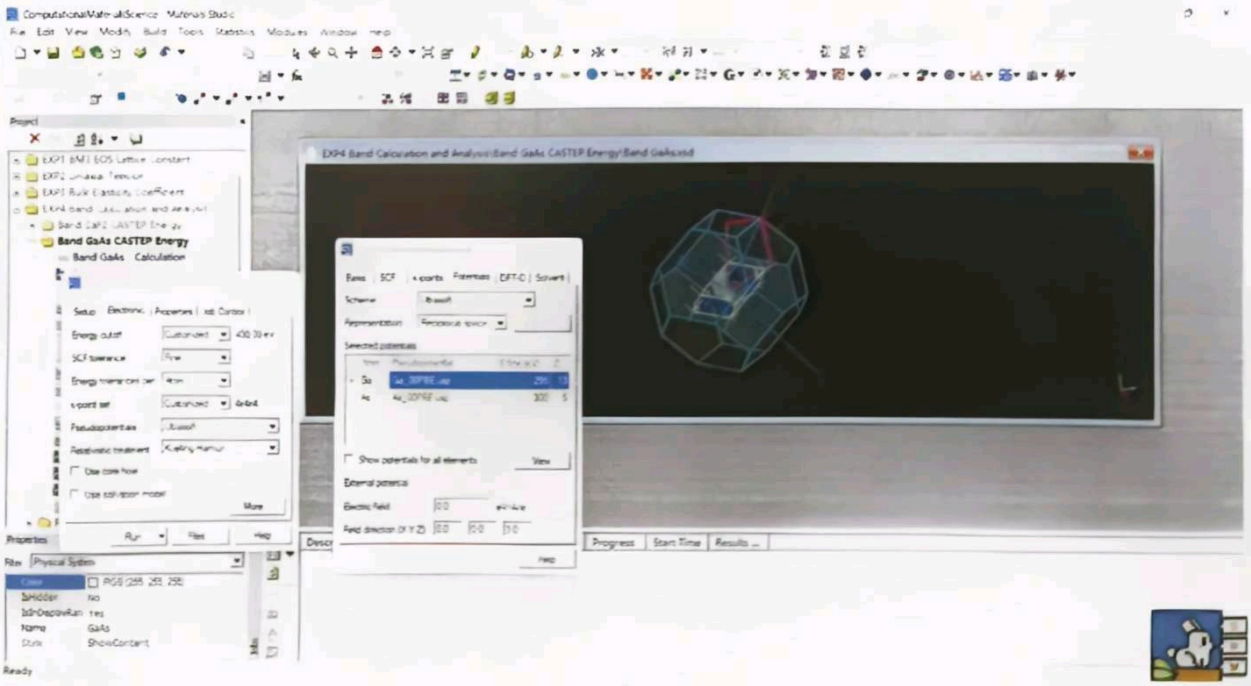
在 CASTEP 中选择 Density of states，并且在 Atom Selection 中选择所需元素，生成各原子的投影分波态密度曲线。



(4) 电子密度差分图计算

导入计算数据后，在 Style 中 对等值面中设置 Isovalus，选取合适的值.



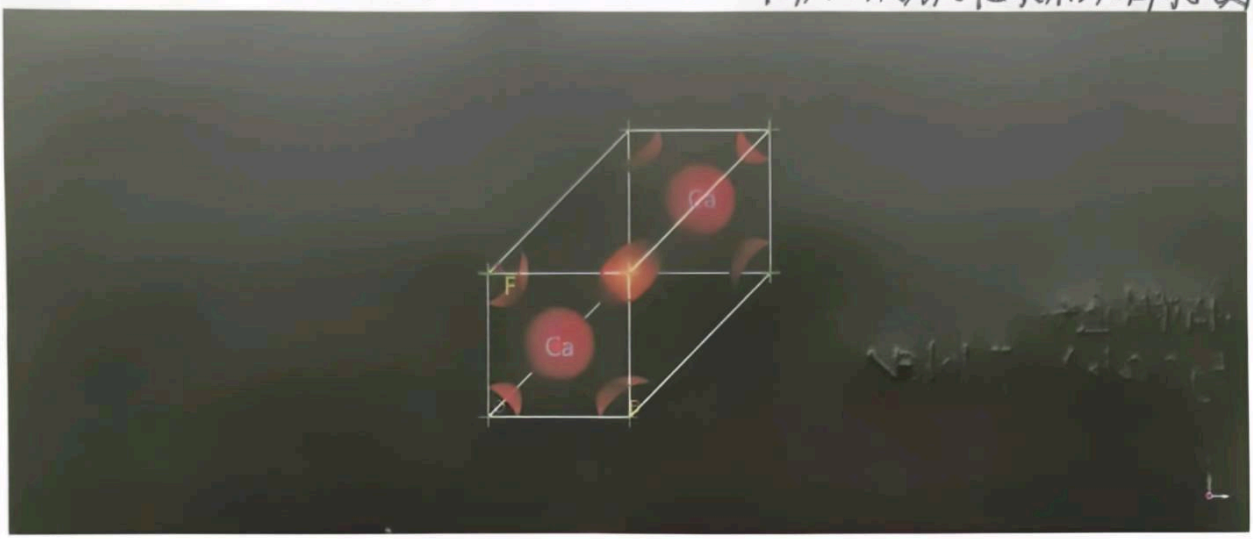


三、分析讨论

1. 实验结果与分析

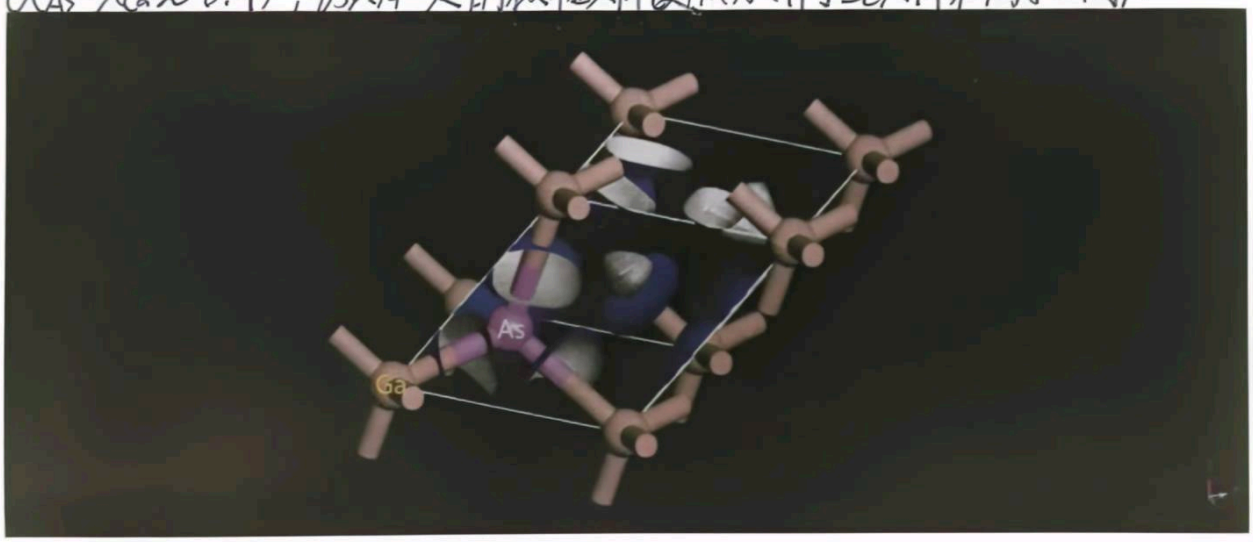
电子密度差分图

等值面以Ca原子为中心呈圆形与扁，以F为中心呈球形积累，无方向性聚集，符合离子键的球对称分布.



Isovalue: 1.0768 （CaF_2） $Ca(4s^2)+F(2p^5) \rightarrow Ca^{2+} + 2F^-$

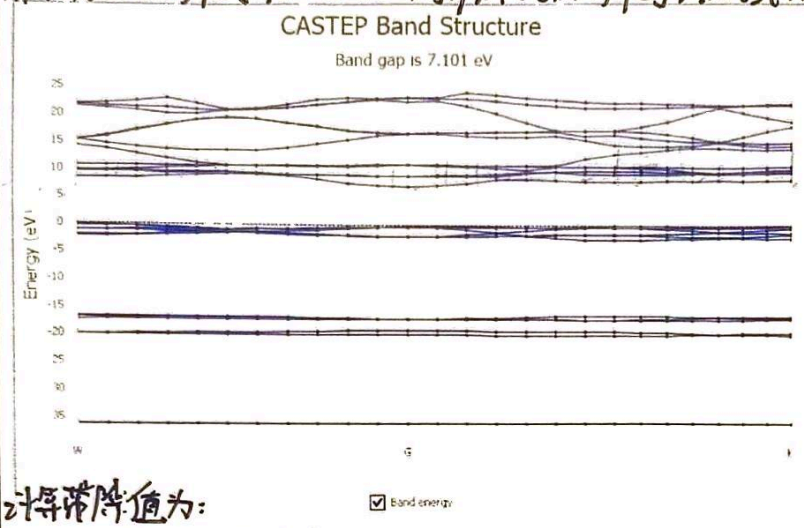
电荷积累(蓝色等值面)主要分布在Ga-As键轴方向，呈明显方向性，且等值面呈哑铃形，具p轨道特征，这与共价键的方向性和电子共享特征高度吻合的. 且注意GaAs的Isovalue远小于CaF_2，说明GaAs的电荷转移远小得多，共价键成分更强，但因Ga和As的电负性差异($\chi_{As}-\chi_{Ga} \approx 0.4$)，仍具有一定的极性共价键成分(介于纯共价和离子之间).

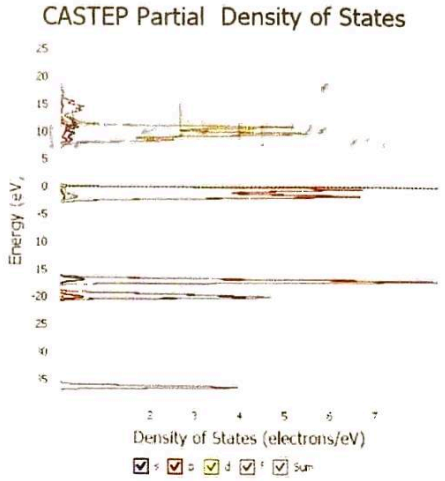


Isovalue: 0.019662 （AsGa）

CaF_2 能带结构与PDOS分析

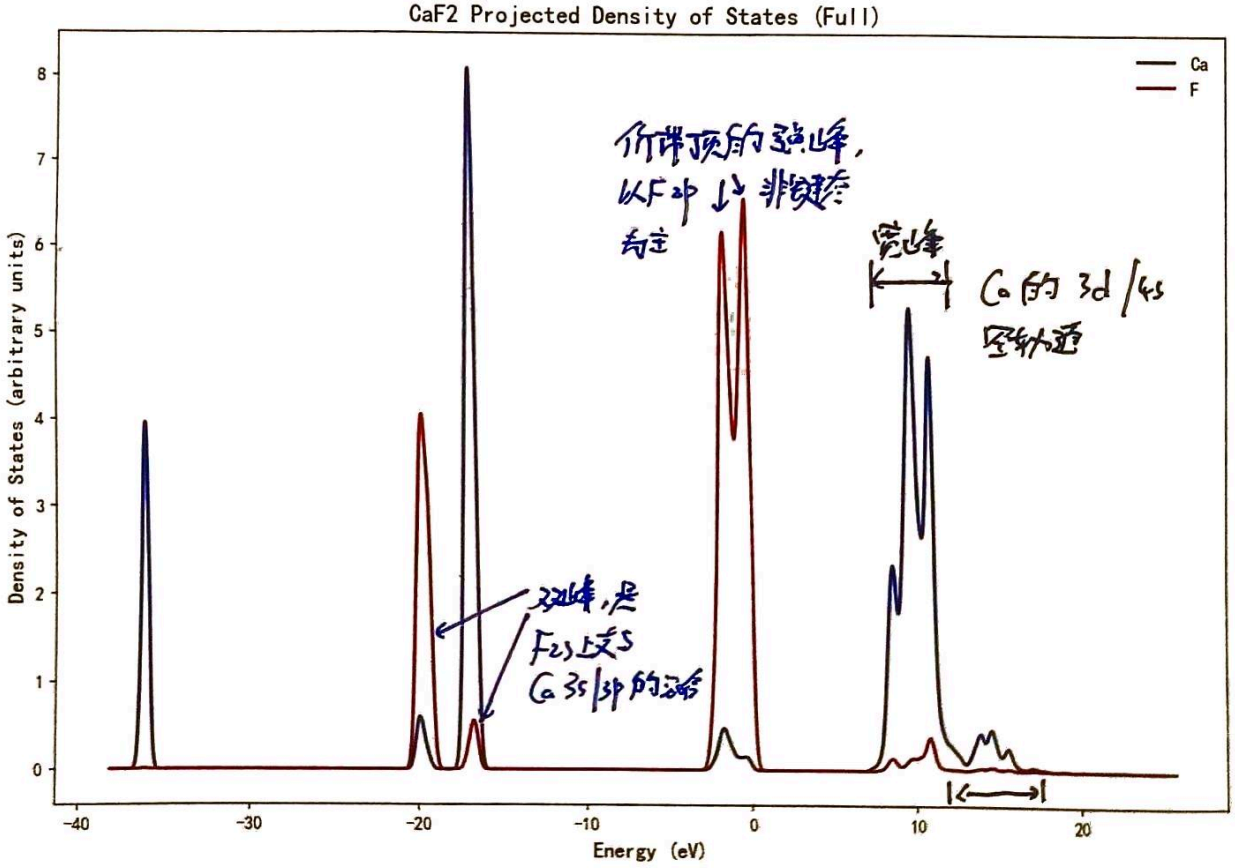
价带顶(VBM)位于Γ点(G点)，导带底(CBM)位于W点(或X点附近)，因此CaF_2为间接带隙绝缘体





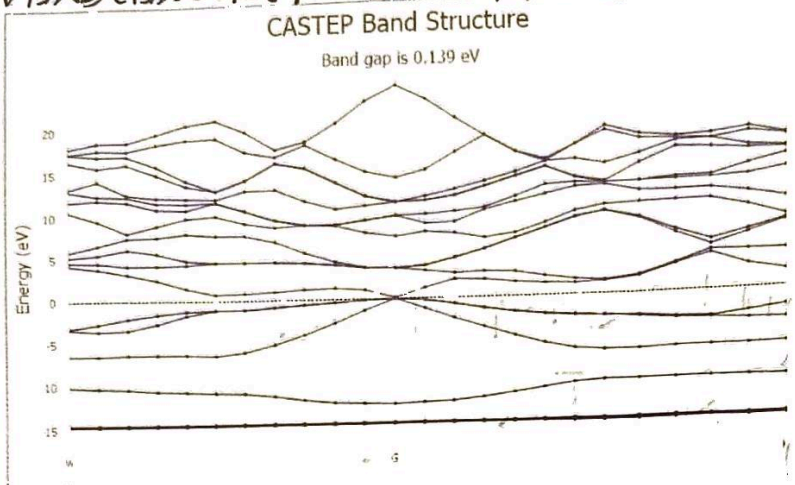
计算带隙值为：

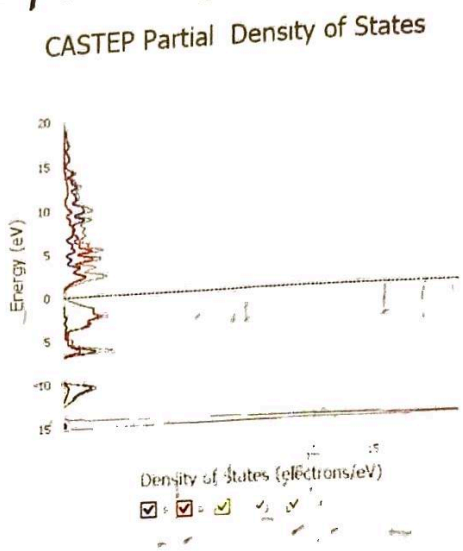
$E_g(CaF_2) = 7.101\,eV$



GaAs能带结构与PDOS分析

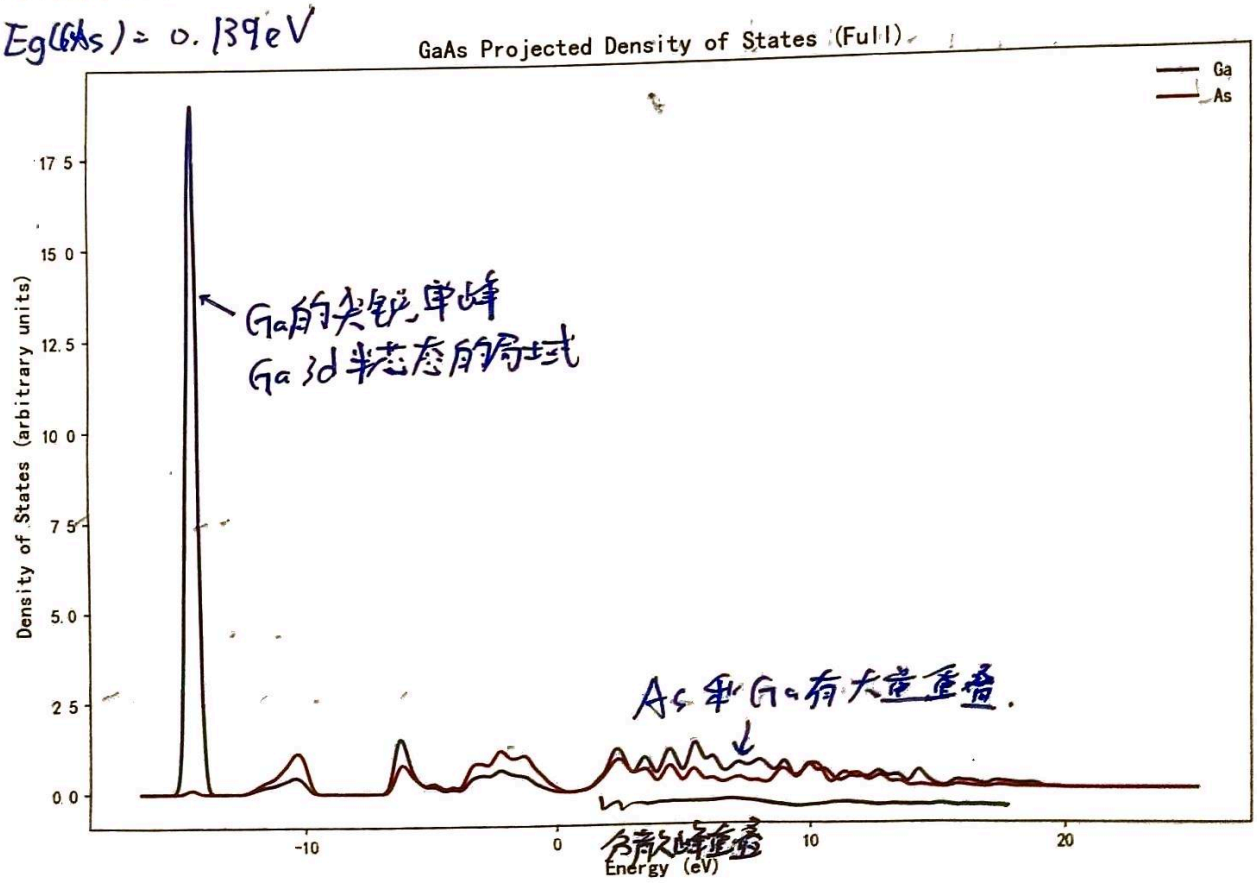
VBM与CBM均位于Γ点(G)，因此GaAs为直接带隙半导体.





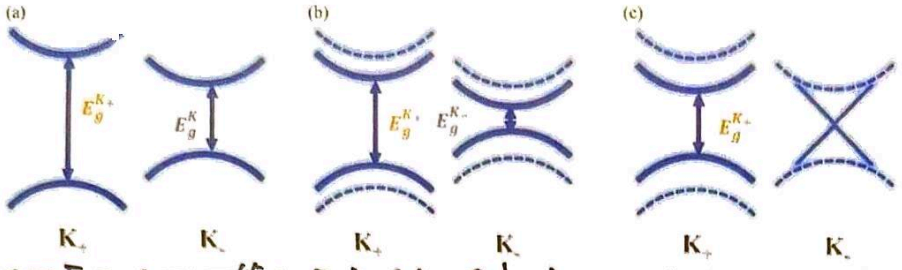
计算带隙为：

$E_g(GaAs) = 0.139eV$



2. 问题提出与讨论

附图中三种能带拓扑情形(a)(b)(c)各对应什么物理体系，对光电器件设计有何影响？



附图展示了在两个不等价的k点（k_+和k_-）处的能带三种拓扑关系：

情形(a)：两点均为正带隙直接型

$E_g^{k_+} > 0$ ， $E_g^{k_-} > 0$ ， $\vec{k}_{VBM} = \vec{k}_{CBM}$

两个谷均为直接带隙，代表材料如本实验中的GaAs（Γ点直接带隙）以及六方氮化硼的VBM对应高效光电跃迁，无需声子参与，是激光LED的理想材料。

情形(b)：两点带隙不等，存在间隙成分

$E_g^{k_+} \neq E_g^{k_-}$ ， $\vec{k}_{VBM} \neq \vec{k}_{CBM}$

对应Si、Ge等间接带隙半导体，以及本实验中GaSb的带隙类型，VBM在Γ，CBM在W/X，光学跃迁需要声子辅助，效率低，不适合发光器件，但适合光电探测器（对长波红外光响应更宽）

情形(c)：能带反转（拓扑相变点）

$$\left.\begin{array}{l} E_g^{k_+} > 0 \\ E_g^{k_-} < 0 \end{array}\right\} \Rightarrow \text{能带在 } k_- \text{ 处交叉}$$

这是拓扑绝缘体的标志性能带特征。当体系从情形(a)过渡到情形(b)到(c)时，经历拓扑相变，体带隙在某一点关闭再打开，带隙符号反转，导致受时间反演对称性T的保护，其受保护的表面/边界态出现：

$T^2 = -1 \Rightarrow$ Kramers简并保护，表面态无法被无序散射破坏打开带隙。

代表体系如Bi_2Se_3，HgTe/CdTe量子阱，对器件设计的意义在于表面态的导电性受到拓扑保护，适用于低耗散量子器件和自旋电子学应用。

指导教师签名：　　日期：

四、其它

备注：

1. 第四部分（其它）由教师自行规定填写内容，可为课程大纲设置但本实验报告前三部分未包含在内的学习任务。
2. 若本课程不涉及其它内容，教师不需要在第四部分后的“指导教师签名”处签名。

指导教师签名：　　日期：