



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/eng](http://www.elsevier.com/locate/eng)



Research  
Materials Genome Engineering—Article

## 双层高通量计算——包括翘曲情况下的有效质量计算

Andrew Supka<sup>a</sup>, Nicholas A. Mecholsky<sup>b</sup>, Marco Buongiorno Nardelli<sup>c,d</sup>, Stefano Curtarolo<sup>d,e</sup>,  
Marco Fornari<sup>a,d,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics & Science of Advanced Materials Program, Central Michigan University, Mount Pleasant, MI 48859, USA

<sup>b</sup> Department of Physics & Vitreous State Laboratory, The Catholic University of America, Washington, DC 20064, USA

<sup>c</sup> Department of Physics & Department of Chemistry, University of North Texas, Denton, TX 76203, USA

<sup>d</sup> Center for Autonomous Materials Design, Duke University, Durham, NC 27708, USA

<sup>e</sup> Department of Mechanical Engineering and Materials Science, Duke University, Durham, NC 27708, USA

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 6 July 2020

Revised 9 February 2021

Accepted 10 March 2021

Available online 26 February 2022

#### 关键词

高通量

电子结构

能带翘曲

有效质量

### 摘要

本文使用了双层高通量计算。在涉及改变晶体结构和(或)化学成分的第一层中,本文分析了选定的 III-V 半导体、填充和未填充的方钴矿,以及岩盐和层状硫属化物。第二层在整个布里渊区(BZ)中搜索费米能级 1.5 eV ( $1 \text{ eV} = 1.602176 \times 10^{-19} \text{ J}$ ) 范围内的临界点,并通过计算有效质量来表征这些点。本文介绍了几种从第一原理计算有效质量的方法并对它们进行了比较。本文使用的方法还包括计算翘曲临界点的态密度有效质量,由于临界点存在潜在非解析性,传统方法无法给出一致的结果。本文证明了考虑能带结构的全部复杂性以及计算有效质量的互补方法价值的必要性。本文还通过计算证明翘曲仅发生在有退化性的情况下。

© 2022 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. 引言

电子能带结构在理解材料物理性质的起源,以及评估优化和化学替代的路径方面发挥着重要作用。多体电子薛定谔(Schrödinger)方程的解的色散关系提供了定量信息,能够表征材料的大多数功能。能带结构  $E_n(\mathbf{k})$  是来自  $\mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^N$  (其中,  $N$  是相关能带的数量,  $n$  是能带指数,  $\mathbf{k}$  是指示结晶动量的向量) 的映射,通常仅通过二维(2D)能带图来表示。因为任何给定能带都是一个定义域为三维(3D)布里渊区(BZ)的函数,  $\mathbf{k} \in \text{BZ} \in \mathbb{R}^3$ , 所以给定能带

的图形嵌入在四个维度中。沿高对称线绘制的能带结构图是一种可以快速评估材料的工具。然而,二维表示法忽略了BZ的大部分区域,所以无法揭示电子光谱的全部复杂性。常规情况,如参考文献[1]中所述,其为能带图提供了共同点,但2D能带的展示在本质上是有限的。

临界点处,  $\partial E_n(\mathbf{k})/\partial \mathbf{k} = 0$  [其中,  $\partial E_n(\mathbf{k})/\partial \mathbf{k}$  表示  $E_n(\mathbf{k})$  相对于  $\mathbf{k}$  的梯度] 是电子能带结构的重要特征。在这些点上,态密度[DOS; 也由能量  $E$ 、 $D(E)$  的函数表示]很大(或发散; 参见参考文献[2])。

\* Corresponding author.

E-mail address: [marco.fornari@cmich.edu](mailto:marco.fornari@cmich.edu) (M. Fornari).

2095-8099/© 2022 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

英文原文: *Engineering*, 2022, 10(3): 74–80

引用本文: Andrew Supka, Nicholas A. Mecholsky, Marco Buongiorno Nardelli, Stefano Curtarolo, Marco Fornari. Two-Layer High-Throughput: Effective Mass Calculations Including Warping. *Engineering*, <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.03.031>

$$D(E) = 2 \sum_n \int_{E_n(\mathbf{k})=E} \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{dS}{|\partial E_n(\mathbf{k})/\partial \mathbf{k}|} \quad (1)$$

临界点具有单位晶胞体积  $V$  和一个无穷小的恒定能量表面  $dS$ 。临界点是评估材料物理特性和充分表征材料的关键。例如，对于 2D 材料，鞍点会导致对数奇点[3]，三个维度中的最大值和最小值会导致 DOS 的平方根具有依赖性，并且会导致 van Hove 奇点或非平滑点[4]。因此，识别所有临界点是一个重要目标。

与电子能带结构的局部性质相关的一个概念是有效质量张量  $M^*$ ，它是假设泰勒可扩展性在  $\mathbf{k}_0$  附近的一个具有分量的 3D 二阶张量：

$$M_{n,ij}^*(\mathbf{k}_0) = \frac{\hbar^2}{m_e} \left( \frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right)_{\mathbf{k}_0}^{-1} \quad (2)$$

式中， $n$  为能带指数； $\hbar$  为简化的普朗克常量； $m_e$  为电子的质量；下标  $i, j$  用于标记有效质量张量  $M^*$  或向量  $\mathbf{k}$  的笛卡尔分量。有效质量张量的倒数与能量色散的曲率有关， $E_n(\mathbf{k})$  是描述电子传输和光学性质时的关键量；其评估必须考虑能带结构的全部数学复杂性。此外，有些情况下存在的非解析点（例如，Hessian 矩阵不是对称矩阵的点）会导致临界点翘曲，这在多种情况下都会起作用[5–6]，但很难用 2D 能带图识别。通过确定临界点的高保真有效质量张量，可以制定能带结构的分析模型。这些模型在固态物理和电子工程中都很重要。例如，它们可以用作蒙特卡罗输运模拟[7]或电子设备、电池和热能转换器的多尺度建模[8]。将分析能带结构用于建模散射率等应用中，必须对能带进行求导和积分操作[7]。从实验的角度来看，DOS 有效质量是能带结构的一个共同特性，可以通过回旋共振[9–18]、四系数法[19]、Shubnikov-de Haas 振荡[16,20–23]、磁声共振[15–16,24–25]、飞行时间漂移速度[7,26–29]、光传输和反射[30–32]，以及红外反射和法拉第旋转[33–35]来测量。主要目标是能够比较通过这些间接方法获得的有效质量的不同测量值并使这些结果与电子结构计算保持一致。

本文介绍了一种双层高通量（high-throughput, HT）方法，旨在部分解决当前文献中存在的理论与实验不一致的问题。第一层是传统的化学替代/结构变化（如参考文献[36–42]），第二层是对  $E_n(\mathbf{k})$  进行研究以确定临界点的性质并计算有效质量张量。传统的 HT 考虑了一系列原型材料：III-V 型半导体、填充和未填充方钴矿，以及岩盐和层状硫属化物。针对每种材料，本文在整个 BZ 中寻找临界点，并使用几种不同的验证方法确定这些点的有效质量[43]。这些方法还表征了能带的翘曲，并正确计算了那

些翘曲点处的 DOS 有效质量[6]。据笔者所知，这是首次对 BZ 大部分区域的有效质量进行 HT 计算。

本文在第 2 节中说明了计算的细节，在第 3 节中介绍了选定的结果（大部分数据包含在附录 A 中），在第 4 节中讨论了本工作的影响。

## 2. 方法

本工作选择的原型材料如下：III-V 型半导体（具有闪锌矿结构的 AlSb 和 AlP）；岩盐（PbTe、GeTe、SnTe、PbS、GeS、SnS、PbSe、GeSe 和 SnSe）和层状硫属化物（Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>Se、Bi<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>Te、Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S 和 Bi<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>S）；原始且完全填充的钴锑化物（特别是 CoSb<sub>3</sub>、CaCo<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> 和 BaCo<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>）。对于每种材料，首先是生成一个投影的原子轨道紧束缚（PAO-TB）哈密顿量，该量用于有效和精确地插入能带结构[44]。本文使用 Quantum Espresso（Quantum ESPRESSO Foundation, 英国）[45–46]来计算 AFLOW $\pi$  HT 计算框架[47]中的电子结构。

AFLOW $\pi$  的工作流程（图 1）推动了 ACBN0 [48–51] 方案（参见附录 A 中的表 S1、表 S4、表 S14 和表 S18）中 Hubbard  $U$  校正的计算，优化了晶胞的结构，并生成了 PAO-TB 哈密顿量。波函数和电荷动能截止值分别为 150 Ry（1 Ry = 2.179872 × 10<sup>-18</sup> J）和 600 Ry，并且使用了密度约为 0.01 Å<sup>-1</sup> 的 Monkhorst-Pack  $\mathbf{k}$  点网格。赝势的选择是由于需要最大化 PAO-TB 模型中良好投影的能带的数量；为此，对 PSLibrary [52] 生成的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) - 投影增强波 (PAW) 赝势进行了改进，使其具有扩展基础[44]。计算过程考虑了自旋-轨道耦合。为了比较和测试翘曲，本实验还进行了没有自旋轨道的计算。PAOFLOW（美国北得克萨斯大学）[53]用于将计算量大的哈密顿量从平面波基础投影到更有效的 PAO-TB 基础中。PAO-TB 哈密顿量允许利用傅里叶插值来获得平滑的能带结构。本文将完整的 BZ 划分为一个 12 × 12 × 12 网格，并在每个体素中搜索一个孤立的临界点。假设一个体素最多包含一个临界点。本实验选择了一个 12 × 12 × 12 网格以在准确性和计算效率之间取得平衡。然后使用对称组来比较  $\mathbf{k}$ -空间中临界点的位置，以识别唯一的临界点。因为考虑到不同的晶体结构，这样做是为了便于计算和分析的一致性。

为了确定临界点，本实验确定了能带速度  $v_n$  非常小的  $\mathbf{k}$  点。

$$\left| \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \right| = v_n(\mathbf{k}) < \frac{1}{\hbar} \times 10^{-8} \frac{eV}{a_B} \quad (3)$$

```

import AFLOWpi
import glob

# start the AFLOWpi with config file AFLOWpi.config
session = AFLOWpi.prep.init('WARPING', SET='Warp_HT',
                             config='./AFLOWpi.config')

# get a list of QE input files
input_files = glob.glob('./input_files/*.in')
# form the calculation set from list of input files
calcs = session.scfs ( input_files )
# relax the structure
calcs.vcrelax()
# perform self-consistent Hubbard U calculation
calcs.acbn0(kp_factor=2)
# relax the structure with Hubbard U
calcs.vcrelax()
# change to fully relativistic pseudopotentials
calcs.change_pseudos('./FR_PP/t')
# set spin orbit flag to true
calcs.change_input("&system","lspinorb","true.")
calcs.change_input("&system","noncolin","true.")
calcs.change_input("&system","lda_plus_u_kind","1")
# calculate tight binding Hamiltonian
calcs.tb=calcs.tight_binding(kp_factor=2,proj_thr=0.99)
# calculate band structure and density
# of states using PAO-TB Hamiltonian
calcs.tb.dos()
calcs.tb.bands()
# plot band structure and density of states
calcs.tb.plot.bands(en_range=[-5,5])
calcs.tb.plot.dos(en_range=[-5,5])
# make sure the os package is loaded
calcs.addToAll('POSTPROCESSING','import os')
# string of command to run after PAO-TB Hamiltonian generated
wppc = "os.system('srun -n 56 python ~/warp_pp.py > warp.out')
# add command to run the warping code as post-
# processing to all of the calculations in the set
calcs.addToAll('POSTPROCESSING',wppc))
# submit calculations to queue
calcs.submit()

```

图1. 本研究中使用的AFLOW $\pi$ 工作流程脚本。有关AFLOW $\pi$ 的更多详细信息，请参见参考文献[47]。

图2显示了SnTe鞍点的典型案例。三个图显示了速度 $\mathbf{v}$ 的三个分量。通过动量算子 $\mathbf{p}$ 的期望值，电子群速度可以通过PAO-TB哈密顿量计算，如参考文献[2]中所述。

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \langle \psi_n(\mathbf{k}) \left| \frac{\mathbf{p}}{m_c} \right| \psi_n(\mathbf{k}) \rangle \propto \langle \psi_n(\mathbf{k}) \left| \frac{\partial \mathbf{H}(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \right| \psi_n(\mathbf{k}) \rangle \quad (4)$$

式中， $m_c$ 为电子质量； $H$ 为哈密顿量； $\psi_n$ 为单粒子波函数。

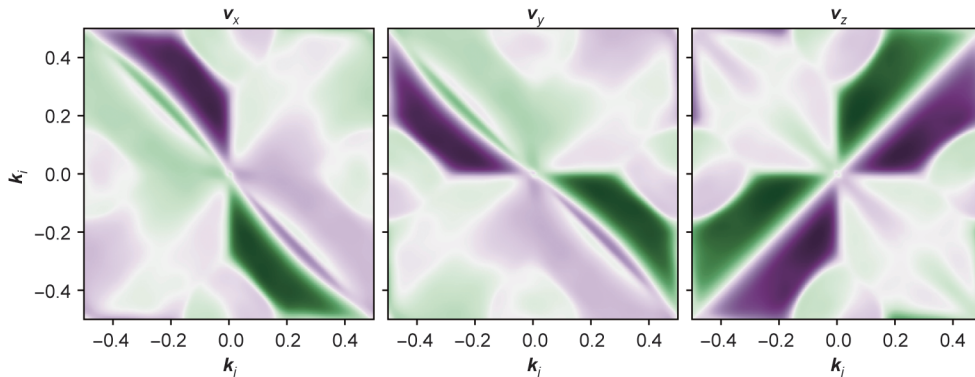


图2. SnTe的第一个BZ中底部传导带能量梯度的三个分量的二维切片 $\mathbf{k} = (i, j, 0.5)$ 。紫色和绿色分别代表每个梯度分量中较大的正值和负值 $k$ 。

从能量色散开始，本实验使用二阶傅里叶导数计算了Hessian矩阵[54–55]：

$$\frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} = \langle \psi_n(\mathbf{k}) \left| \frac{\partial^2 \mathbf{H}(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right| \psi_n(\mathbf{k}) \rangle + 2 \langle \frac{\psi_n(\mathbf{k})}{\partial k_i} \left| \frac{\partial \mathbf{H}(\mathbf{k})}{\partial k_j} \right| \psi_n(\mathbf{k}) \rangle \quad (5)$$

Hessian矩阵的逆矩阵与所选参考系统中的有效质量张量成正比。矩阵对角化可以得到三个特征值 $m_1$ 、 $m_2$ 和 $m_3$ 。DOS有效质量通过选取三个有效质量分量 $m_1$ 、 $m_2$ 和 $m_3$ 的几何平均值进行计算：

$$m_{\text{DOS}}^* = (m_1 m_2 m_3)^{\frac{1}{3}} = (\det \mathbf{M}^*)^{\frac{1}{3}} \quad (6)$$

需要注意的是，在 $m_{\text{DOS}}^*$ 的定义中，只考虑了一个可能的等价 $\mathbf{k}$ 点。傅里叶方法的有效性（在计算上非常有效）适用于所有非翘曲带，但在Hessian不对称的翘曲带的情况下并不适用。为了以相同的方式处理所有临界点，本文计算了逆有效质量表面（inverse effective mass surface, IEMS），并用它来确定有效质量张量的三个对角线分量，即DOS有效质量考虑能带翘曲效应[6]和能带翘曲参数 $(w)$  [5]。

IEMS是通过使用以每个临界点为中心的径向网格对能量色散进行插值来生成的。对于球形网格中的每个临界点和每个角方向（由 $\varphi$ 、 $\theta$ 定义），本实验发现了沿径向 $k_r$ 的能量色散的二阶导数，即 $E_n(\mathbf{k}_0) = E_{n0}$ 附近给定径向方向上的有效质量（图3）。带曲率 $\partial^2 E / \partial k_r^2$ 给出径向一维(1D)泰勒展开式中的二阶系数 $f_2(\varphi, \theta)$ （以自然单位表示）：

$$E_n(k_r, \varphi, \theta) = E_{n0} + f_1(\varphi, \theta) k_r + \frac{1}{2} f_2(\varphi, \theta) k_r^2 + \dots \quad (7)$$

这种角度形式非常普遍[5]并允许处理能带结构中的非解析（因此是翘曲的，非泰勒级数可扩展的）临界点。与之前的工作[5–6]类似，本实验选择将径向能量色散拟合为大于二阶的多项式函数，以考虑可能的能带非抛物线

性，这可以在图3中清楚地看到。为了计算有效质量的三个分量、翘曲带的DOS有效质量和翘曲参数，本文拟合了给定临界点的IEMS。本文选择了实球谐函数的展开式为后续分析的一般形式。

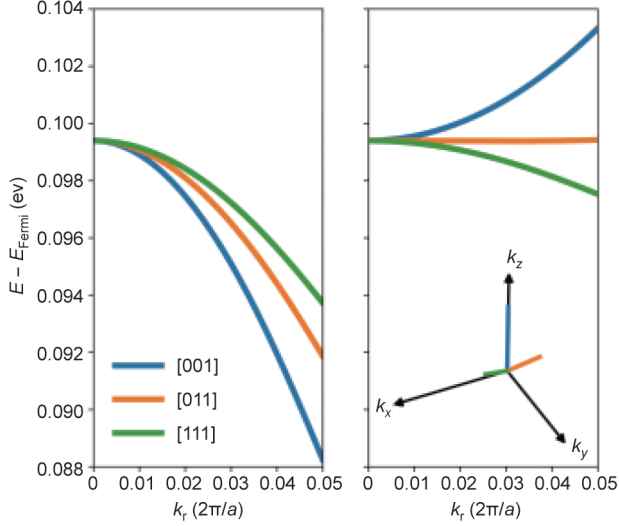


图3. 在CaCo<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>中的费米能级附近的简并、翘曲 $\mathbf{k} = (0,0,0)$ 点 ( $E_{\text{fermi}}$ ) 周围几个径向的能量色散。晶格参数用 $a$ 表示。

$$f_2(\varphi, \theta) = \sum_{l=0}^{30} \sum_{m=-l}^l A_{lm} Y_{lm}(\varphi, \theta) \quad (8)$$

实球谐函数的基本参数 $Y_{lm}(\varphi, \theta)$ 包括Condon-Shortley相位[56]。对于解析临界点，通过将一组正交轴与IEMS的最大值对齐，可以找到逆有效质量张量 ( $m_1^{-1}$ ,  $m_2^{-1}$ ,  $m_3^{-1}$ ) 的对角线形式。如方程式 (9) 所示，将这些坐标中的曲面拟合为简化形式，直接得到有效质量[5–6]。

$$f_2(\varphi, \theta) = \frac{\cos^2 \theta}{m_3} + \frac{1}{m_1 m_2} \sin^2 \theta (m_2 \cos^2 \varphi + m_1 \sin^2 \varphi) \quad (9)$$

IEMS最大值的方向与恒定能量椭球体的主轴对齐，并对应于逆有效质量张量为对角的坐标系。通常，解析临界点附近的IEMS是二次形式：

$$f_2(\varphi, \theta) = \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{k}} \quad (10)$$

其中

$$\mathbf{H} = \mathbf{A}^T \cdot \begin{pmatrix} m_1^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & m_2^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & m_3^{-1} \end{pmatrix} \cdot \mathbf{A} \quad (11)$$

是能量色散的二阶偏导数矩阵， $\mathbf{A}$ 是欧拉旋转矩阵（参见参考文献[57]中的方程4.46）。

$$\hat{\mathbf{k}} = (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta) \quad (12)$$

这是角度 $\hat{\mathbf{k}}$ 单位向量。矩阵 $\mathbf{H}$ 可以通过对角化找到对角线值 ( $m_1^{-1}$ ,  $m_2^{-1}$ ,  $m_3^{-1}$ ) 以及主轴的方向。或者，如果可以首先找到主轴，如上所述，可以从拟合方程 (9) 中得

到质量。算法描述如下：给定由 $Y_{lm}$ s的坐标系定义的标准笛卡尔基 $X$ 、 $Y$ 和 $Z$ ，设 $X'$ 、 $Y'$ 和 $Z'$ 为步骤①后的轴，定义如下， $X''$ 、 $Y''$ 和 $Z''$ 是从 $X'$ 、 $Y'$ 和 $Z'$ 转换为以下步骤②中的转换的轴。①求欧拉角 $\Phi$ 和 $\Theta$ ，使参考 $Z$ 轴旋转到IEMS绝对值最大的方向；②用上一步求得的 $\Phi$ 和 $\Theta$ ，将 $X'$ 轴绕 $Z'$ 轴旋转至绝对值最大处。在右手坐标系中，第三方向与 $Z'' = Z'$ 轴和 $X''$ 轴正交。IEMS沿 $X''$ 、 $Y''$ 和 $Z''$ 轴的值分别对应于 $m_1^{-1}$ 、 $m_2^{-1}$ 和 $m_3^{-1}$ 。在非解析临界点的情况下，DOS有效质量 $m_{\text{DOS}}^*$ 是通过在给定点的整个角表面上积分IEMS [6]的特定函数来计算的：

$$m_{\text{DOS}}^* = \pm \frac{C_{\pm}}{2\pi} \quad (13)$$

$$C_{\pm} = \iint \frac{\sin \theta}{2 |f_2(\varphi, \theta)|^{\frac{3}{2}}} d\theta d\varphi \quad (14)$$

积分的符号取决于IEMS的符号。对于鞍点，当 $f_2(\varphi, \theta)$ 接近零时，方程 (14) 中被积函数的值接近无穷大。原则上，可以在 $\varphi$ 和 $\theta$ 的范围内积分，其中， $f_2(\varphi, \theta)$ 为正数，而在 $f_2(\varphi, \theta)$ 为负数时单独积分。然而，在实际中，积分很难实现收敛，本实验的结果中不包括对翘曲鞍点的DOS有效质量的计算。据笔者所知，正确计算鞍点的问题仍未解决。

### 3. 结果

临界点处的局部能带结构对DOS和其他材料特性有着广泛影响[4]。HT计算方法使给定的晶体产生了许多这样的临界点，其中临界点的分布和类型最终解释了材料特性的异同。表1 [59–60]总结了本文对几种常见材料的一些计算，并与参考值进行了比较。通过上述三种方法计算有效质量：通过拟合傅里叶导数[方程 (6)， $m_F^*$ ]计算 $m_{\text{DOS}}^*$ ，通过拟合IEMS ( $m_1^*$ )计算 $m_{\text{DOS}}^*$ ，以及从翘曲定义 [ $m_w^*$ 从方程 (13) 和方程 (14) 评估]计算 $m_{\text{DOS}}^*$ 。应该注意的是，在表1中，所有质量计算都与非翘曲临界点一致，包括方程 (13) 和方程 (14) 的翘曲计算。这是意料之中的，通常反映在数据中。不同材料的实验有效质量差异较大，难以与计算的有效质量直接比较；然而，本文的研究在大多数情况下比之前工作的结果要好（表1）。本文所有的结果都包含在附录A中，特别是能带结构图、哈伯德 $U$ 校正以及为费米能级附近的临界点计算的有效质量。应该注意的是，远离费米能级的临界点的实验数据是不可用的。

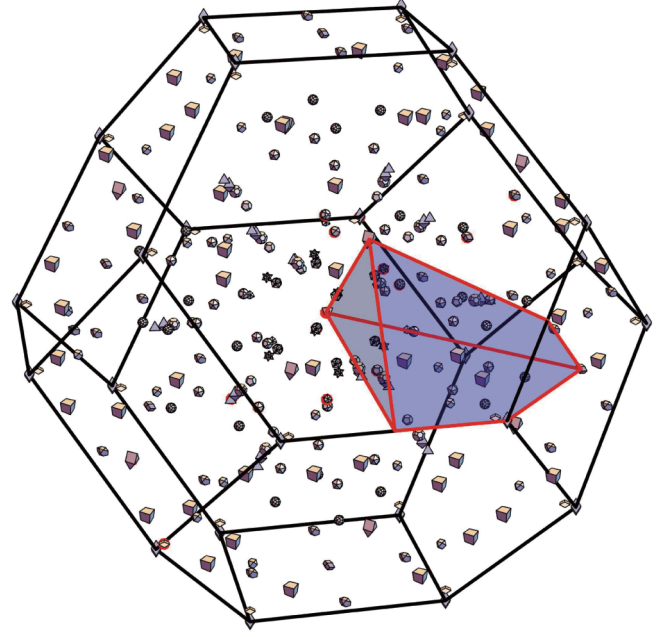
实验发现，总体而言，临界点数量相当多，翘曲临界

**表1** 本实验研究中计算的IEMS拟合( $m_1^*$ )、傅里叶导数( $m_F^*$ )和翘曲( $m_w^*$ ) DOS有效质量与测量值( $m_{exp}^*$ )的比较。下标表示能带类型(e:电子,h:空穴,so:分裂),L和 $\Gamma$ 是两个不同临界点的常规标记

Sample	Type	$m_1^*$	$m_F^*$	$m_w^*$	$m_{exp}^*$
PbTe	$m_e^*(L)$	0.105	0.105	0.105	0.13 [58]
PbTe	$m_h^*(L)$	-0.120	-0.120	-0.120	0.13 [58]
AlP	$m_e^*(\Gamma)$	0.235	0.235	0.235	0.22 [59]
AlP	$m_{so}^*$	-0.346	-0.346	-0.346	0.29—0.34 [59]
AlSb	$m_{so}^*$	-0.237	-0.237	-0.237	0.22 [59]
AlSb	$m_e^*(\Gamma)$	0.100	0.099	0.100	0.09—0.18 [59]

点并不少见。图4显示了FCC GeS的典型BZ（包含在附录A的表S5中）。图中显示18个临界点位置。每个临界点有几个对称性相关的近邻点，这些近邻是由给定临界点位置的点组确定的。在这种情况下，总共有307个临界点，包括所有的对称点（但不考虑相同 $\mathbf{k}$ 但能量不同的临界点）。本实验发现，在搜索中确定的57%的临界点是鞍点，在DOS [3]中表现为van Hove奇点。在鞍点的情况下， $m^*$ 的特征值具有不同的符号。使用方程(13)和方程(14)获得的DOS有效质量对于双曲线IEMS是发散的，因此未计算。在不发生能带翘曲的情况下，通过拟合程序和二阶导数确定的DOS有效质量的计算在数值上是等效的。在发生翘曲的情况下（例如，在表2中），拟合过程和傅里叶导数方法之间存在很大差异，因为翘曲效应会阻止能量在三个维度上进行泰勒展开。本实验发现能带翘曲只发生在具有简并能量特征值的临界点，且没有在孤立的非简并临界点发现任何能带翘曲。图5给出了硅(Si)能带结构的示例，临界点用红色点标记，翘曲程度用红色圆盘标记。翘曲参数的大小由圆盘的直径表示。可以看出，价带是翘曲的，与其他一些临界点相比这种翘曲是很轻微的，而沿 $\Delta$ 的传导带最小值没有翘曲。表2显示了一些具有代表性的翘曲临界点的样本。翘曲参数是翘曲程度的量度。零翘曲时，临界点是椭圆或双曲线的，其他两种方法( $m_1^*$ 和 $m_F^*$ )的DOS有效质量与翘曲计算一致( $m_w^*$ )。但是，可以看出直接拟合( $m_1^*$ )和傅里叶导数( $m_F^*$ )方法的值在翘曲的临界点上彼此不一致。这是意料之中的，因为拟合取决于非解析点坐标的选择。失效的原因是IEMS无法在翘曲点处拟合到椭球表面。翘曲参数，如参考文献[5]中所定义的，是针对所有临界点计算的，并确定椭圆形的拟合过程是否合适。

图6中绘制了相对于翘曲DOS有效质量的直接拟合相对误差与翘曲参数的关系。从图中可以看出，二者为正相关，这表明翘曲参数是衡量传统方法（如直接拟合或傅里叶方法）在评估有效质量时表现的糟糕程度的指标；因此，翘曲参数表示泰勒近似在翘曲点逼近IEMS表面时的



**图4.** 第一个BZ中FCC GeS的临界点。每个多面体形状与BZ的不同对称性( $\mathbf{k}$ 点的星形)相关，具体取决于代表点的位置。

**表2** 使用三种不同方法计算的选定翘曲临界点处的翘曲程度 $w$ 和DOS有效质量:IEMS积分、IEMS椭圆拟合和二阶傅里叶导数。该表包括以下临界点:在 $\Gamma=(0,0,0)$ 处的穴带 $m_e^*(H)$ 、重空穴带( $m_{hh}^*$ )和轻空穴带( $m_{lh}^*$ )、在 $X=(1,0,0)$ 或 $\Gamma$ 处的价带最大值,以及在 $\Gamma$ 处选择的鞍点( $m_{sad}^*$ )

Sample	Type	$E_n(\mathbf{k})$	$w$	$m_w^*$	$m_1^*$	$m_F^*$
AlSb	$m_{hh}^*(\Gamma)$	0	-0.186	-0.549	-0.193	-0.0950
AlSb	$m_{lh}^*(\Gamma)$	0	-0.036	-0.099	-0.095	-0.1890
AlP	$m_{max}^*(X)$	-2.391	0.101	3.979	2.936	0.5746
CaCo <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	$m_e^*(H)$	-0.027	0.055	0.598	0.517	1.2390
PbTe	$m_{hh}^*(\Gamma)$	-1.017	0.138	0.556	0.393	0.4080
PbTe	$m_{sad}^*(\Gamma)$	-1.017	-0.497	—	-0.841	-1.0830
GeTe	$m_{max}^*(\Gamma)$	-1.569	0.097	0.316	0.246	1.0430
GeTe	$m_{sad}^*(\Gamma)$	-1.569	-0.551	—	-0.712	-0.9480

For saddle points, the warped DOS effective mass is unavailable. The fit ( $m_1^*$ ) and Fourier ( $m_F^*$ ) methods for computing the components of the effective mass are only valid when the IEMS is not warped (ellipsoidal or hyperboloidal). When the IEMS is warped, then the fit and Fourier method fail and the  $m^*$  calculated with those methods differs from the correct value of  $m_w^*$ .

性能糟糕程度。这类似于参考文献[6]中报道的Kittel形式的曲面翘曲。因此，DOS有效质量的唯一正确值是 $m_w^*$ 。图7显示了CaCo<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>的DOS。临界点(van Hove奇点) $y$ 用红色圆盘标记。圆盘的大小表示翘曲量，如参考文献[5]中计算的那样。可以看出，DOS有效质量引起了非光滑点的形状。特定形状可以用DOS有效质量表示[4,6]。考虑自旋轨道耦合时，在 $\Gamma$ 处CaCo<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>中的最大翘曲值 $w$ 约为1.94。一般来说，在没有自旋轨道耦合的情况下，会有更多的翘曲点（因为自旋轨道耦合会提升简并性），并且在这种情况下翘曲会更大。这项研究为与翘曲效应的

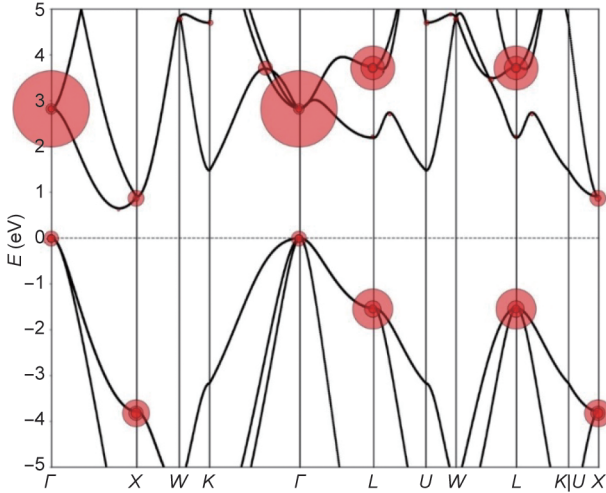


图5. 沿参考文献[1]建议的路径计算的Si能带结构示例，该路径没有自旋轨道耦合，并且在红色圆圈中注明了翘曲。翘曲参数 $w$ 的大小用圆圈直径表示。

起源和发生相关的问题提供了理论计算[60]。在没有简并的情况下，翘曲不会发生在特定的临界点。

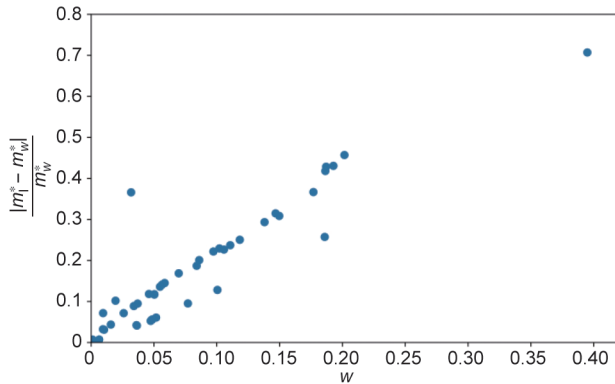


图6. 本研究中材料的翘曲有效质量DOS计算与通过IEMS拟合计算的DOS有效质量之间的误差与无量纲翘曲参数 ( $w$ )。

在所有立方材料中， $\Gamma$ 和 $L$ （或其他临界点）处的所有鞍点都发生了翘曲。其原因可以从对IEMS的要求中看出：由于能量色散的鞍形行为，IEMS将具有正值和负值区域，并且三维对称迫使主方向相同。这两个相互竞争的几何要求会导致这些点的翘曲。

临界点和有效质量的HT列表有多种应用。例如，在费米能级附近的临界点不存在翘曲问题的情况下，可以通过用相应的椭圆体或鞍座逼近每个临界点来完成BZ的完整近似分析模型。这可用于计算蒙特卡罗模拟中的散射率[7]或不同散射过程的弛豫时间[61]。此外，完整的解析能带结构可以探索能带工程、材料特性，甚至用于热电特性的低维度的还原[62]。有效质量的完整描述也将为探索各向异性传输提供一个模型。与不在高对称点、线或平面附

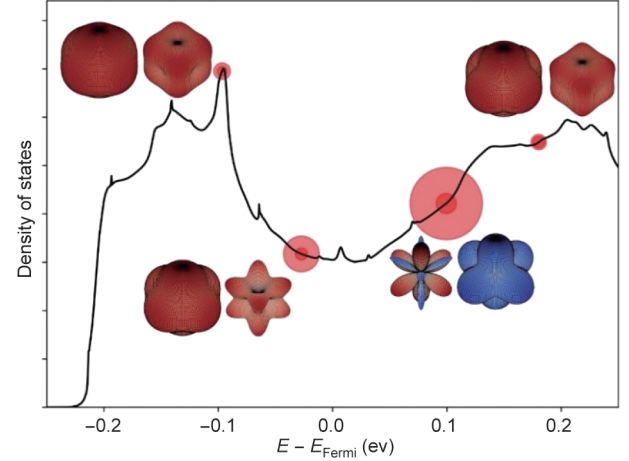


图7.  $\text{CaCo}_4\text{Sb}_{12}$ 的DOS，包括自旋轨道耦合。van Hove奇点由红色圆盘标识，其中圆盘的直径由位于圆盘中心的临界点的翘曲参数决定。IEMS在翘曲临界点的形状包括在图中。IEMS的蓝色（红色）部分代表负（正）带曲率。

近临界点相反，能量色散的二次展开的有效质量不需要相同。这会导致各向异性传输几乎被忽略以避免过度复杂化。此过程提供了各向异性可能与传输或其他属性相关的示例，并为具有这些属性的能带结构的真实分析描述提供了理论支持。

附录A包括：①用ACBN0自洽协议确定的哈伯德 $U$ 校正（表S1、表S4、表S14和表S18）；②表征在费米能级附近发现的AlSb、AlP、GeS、GeSe、GeTe、PbS、PbSe、PbTe、SnS、SnSe、SnTe、 $\text{CoSb}_3$ 、 $\text{CaCo}_4\text{Sb}_{12}$ 、 $\text{BaCo}_4\text{Sb}_{12}$ 、 $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$ 、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ 和 $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{S}$ 的临界点（表S2、表S3、表S5、表S7至表S13、表S15至表S17、表S19至表S24）；③能带结构图（图S1至图S20）。

## 4. 结论

本实验设计并应用了双层HT计算，目的是寻找和表征几种材料BZ中的临界点。该搜索确定了能带结构 $E_n(\mathbf{k})$ 的特征，这些特征在2D图中不可见，但仍有助于电子传输、DOS和其他材料特性。本实验使用了三种不同的方法来计算这些临界点的DOS有效质量：直接法、傅里叶导数法和翘曲法。在分析（椭球面）临界点，所有方法都相互一致，并与文献值吻合。本研究还确定了许多翘曲的临界点并使用了方程（13）和方程（14）正确计算DOS有效质量。在这些翘曲点，本实验为参考文献[5]中报道的理论提供了可靠的值。这三种方法都不一致，但“翘曲”的方法是正确的。标准2D能带结构图通常不足以表达重要临界点有效质量的复杂性。本实验的HT程序克服了这个问题，便于与实验进行比较和开发分析模型，并可

用于能带结构工程和技术应用的性能调整。

## Acknowledgements

The authors would like to thank Lorenzo Resca for helpful discussions regarding the symmetry properties of the Brillouin zones, along with other aspects concerning warping. This work was performed in part through computational resources and services provided by the Institute for Cyber-Enabled Research at Michigan State University. Nicholas A. Mecholsky would like to acknowledge financial support from the Vitreous State Laboratory.

## Compliance with ethics guidelines

Andrew Supka, Nicholas A. Mecholsky, Marco Buongiorno Nardelli, Stefano Curtarolo, and Marco Fornari declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.03.031>.

## References

- [1] Setyawan W, Curtarolo S. High-throughput electronic band structure calculations: challenges and tools. *Comput Mater Sci* 2010;49(2):299–312.
- [2] Grosso G, Parravicini GP. *Solid state physics*. San Diego: Academic Press; 2000.
- [3] Van Hove L. The occurrence of singularities in the elastic frequency distribution of a crystal. *Phys Rev* 1953;89(6):1189–93.
- [4] Bassani F, Parravicini GP. *Electronic states and optical transitions in solids*. Oxford: Pergamon Press; 1975.
- [5] Mecholsky NA, Resca L, Pegg IL, Fornari M. Theory of band warping and its effects on thermoelectronic transport properties. *Phys Rev B* 2014;89(15):155131.
- [6] Mecholsky NA, Resca L, Pegg IL, Fornari M. Density of states for warped energy bands. *Sci Rep* 2016;6(1):22098.
- [7] Jacoboni C, Reggiani L. The Monte Carlo method for the solution of charge transport in semiconductors with applications to covalent materials. *Rev Mod Phys* 1983;55(3):645–705.
- [8] Shi S, Gao J, Liu Y, Zhao Y, Wu Q, Ju W, et al. Multi-scale computation methods: their applications in lithium-ion battery research and development. *Chin Phys B* 2016;25(1):018212.
- [9] Hensel JC, Feher G. Cyclotron resonance experiments in uniaxially stressed silicon: valence band inverse mass parameters and deformation potentials. *Phys Rev* 1963;129(3):1041–62.
- [10] Luttinger JM. Quantum theory of cyclotron resonance in semiconductors: general theory. *Phys Rev* 1956;102(4):1030–41.
- [11] Hasegawa H. Theory of cyclotron resonance in strained silicon crystals. *Phys Rev* 1963;129(3):1029–40.
- [12] Dresselhaus G, Kip AF, Kittel C, Wagoner G. Cyclotron and spin resonance in indium antimonide. *Phys Rev* 1955;98(2):556–7.
- [13] Leotin J, Barbaste R, Askenazy S, Skolnick MS, Stradling RA, Tuchendler J. Hole mass measurement in p-type InP and GaP by submillimetre cyclotron resonance in pulsed magnetic fields. *Solid State Commun* 1974;15(4):693–7.
- [14] Ousset JC, Leotin J, Askenazy S, Skolnick MS, Stradling RA. Cyclotron resonance measurements of the non-parabolicity of the conduction bands in silicon and germanium. *J Phys C Solid State Phys* 1976;9(14):2803–8.
- [15] Sarkar CK, Nicholas RJ, Portal JC, Razeghi M, Chevri er J, Massies J. Effect masses and non-parabolicity in Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>As. *J Phys C Solid State Phys* 1985;18(13):2667–76.
- [16] Nicholas RJ, Portal JC, Houlbert C, Perrier P, Pearsall TP. An experimental determination of the effective masses for Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>As<sub>y</sub>P<sub>1-y</sub> alloys grown on InP. *Appl Phys Lett* 1979;34(8):492–4.
- [17] Palik ED, Picus GS, Teitler S, Wallis RF. Infrared cyclotron resonance in InSb. *Phys Rev* 1961;122(2):475–81.
- [18] Skolnick MS, Jain AK, Stradling RA, Leotin J, Ousset JC. An investigation of the anisotropy of the valence band of GaAs by cyclotron resonance. *J Phys C Solid State Phys* 1976;9(14):2809–21.
- [19] Young DL, Coutts TJ, Kaydanov VI, Gilmore AS, Mulligan WP. Direct measurement of density-of-states effective mass and scattering parameter in transparent conducting oxides using second-order transport phenomena. *J Vac Sci Technol A* 2000;18(6):2978–85.
- [20] Seiler DG, Stephens AE. The Shubnikov–de Haas effect in semiconductors: a comprehensive review of experimental aspects. In: Seiler DG, editor. *Modern problems in condensed matter sciences*. Amsterdam: Elsevier Science Publications; 1991. p. 1031–133.
- [21] Leadley DR, Nicholas RJ, Foxon CT, Harris JJ. Measurements of the effective mass and scattering times of composite fermions from magnetotransport analysis. *Phys Rev Lett* 1994;72(12):1906–9.
- [22] Restorff JB, Houston B, Burke JR, Hayes RE. Measurement of effective mass in In<sub>0.9</sub>Ga<sub>0.1</sub>As<sub>0.22</sub>P<sub>0.78</sub> by Shubnikov–de Haas oscillations. *Appl Phys Lett* 1978;32(3):189–90.
- [23] Goiran M, Millot M, Poumirol JM, Gherasoiu I, Walukiewicz W, Leotin J. Electron cyclotron effective mass in indium nitride. *Appl Phys Lett* 2010;96(5):052117.
- [24] Harper PG, Hodby JW, Stradling RA. Electrons and optic phonons in solids—the effects of longitudinal optical lattice vibrations on the electronic excitations of solids. *Rep Prog Phys* 1973;36(1):1.
- [25] Stradling RA, Wood RA. The temperature dependence of the band edge effective masses of InSb, InAs and GaAs as deduced from magnetophonon magnetoresistance measurements. *J Phys C Solid State Phys* 1970;3(5):L94–9.
- [26] Nava F, Canali C, Jacoboni C, Reggiani L, Kozlov SF. Electron effective masses and lattice scattering in natural diamond. *Solid State Commun* 1980;33(4):475–7.
- [27] Canali C, Jacoboni C, Nava F, Ottaviani G, Alberigi-Quaranta A. Electron drift velocity in silicon. *Phys Rev B* 1975;12(6):2265–84.
- [28] Fawcett W, Boardman AD, Swain S. Monte Carlo determination of electron transport properties in gallium arsenide. *J Phys Chem Solids* 1970;31(9):1963–90.
- [29] Fawcett W, Paige EGS. Negative differential mobility of electrons in germanium: a Monte Carlo calculation of the distribution function, drift velocity and carrier population in the (111) and (100) minima. *J Phys C Solid State Phys* 1971;4(13):1801–21.
- [30] Spitzer WG, Fan HY. Determination of optical constants and carrier effective mass of semiconductors. *Phys Rev* 1957;106(5):882–90.
- [31] Spitzer WG, Whelan JM. Infrared absorption and electron effective mass in n-type gallium arsenide. *Phys Rev* 1959;114(1):59–63.
- [32] Weisbuch C, Hermann C. Optical detection of conduction-electron spin resonance in GaAs, Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>As, and Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As. *Phys Rev B* 1977;15(2):816–22.
- [33] Cardona M, Paul W, Brooks H. The temperature dependence of the polarizability of the free carriers in germanium and silicon. *Helv Phys Acta* 1960;33:329–46.
- [34] Cardona M. Electron effective masses of InAs and GaAs as a function of temperature and doping. *Phys Rev* 1961;121(3):752–8.
- [35] Lyden HA. Measurement of the conductivity effective mass in semiconductors using infrared reflection. *Phys Rev* 1964;134(4A):A1106–12.
- [36] Armiento R, Kozinsky B, Hautier G, Fornari M, Ceder G. High-throughput screening of perovskite alloys for piezoelectric performance and thermodynamic stability. *Phys Rev B* 2014;89(13):134103.

- [37] Armiento R, Kozinsky B, Fornari M, Ceder G. Screening for high-performance piezoelectrics using high-throughput density functional theory. *Phys Rev B* 2011;84(1):014103.
- [38] Mounet N, Gibertini M, Schwaller P, Campi D, Merkys A, Marrazzo A, et al. Two-dimensional materials from high-throughput computational exfoliation of experimentally known compounds. *Nat Nanotechnol* 2018;13(3):246–52.
- [39] Burton LA, Ricci F, Chen W, Rignanese GM, Hautier G. High-throughput identification of electrides from all known inorganic materials. *Chem Mater* 2018;30(21):7521–6.
- [40] Li R, Li X, Xi L, Yang J, Singh DJ, Zhang W. High-throughput screening for advanced thermoelectric materials: diamond-like  $ABX_2$  compounds. *ACS Appl Mater Interfaces* 2019;11(28):24859–66.
- [41] Aykol M, Kim S, Hegde VI, Snyder D, Lu Z, Hao S, et al. High-throughput computational design of cathode coatings for Li-ion batteries. *Nat Commun* 2016;7(1):13779.
- [42] Zhu H, Hautier G, Aydemir U, Gibbs ZM, Li G, Bajaj S, et al. Computational and experimental investigation of  $TmAgTe_2$  and  $XYZ_2$  compounds, a new group of thermoelectric materials identified by first-principles high-throughput screening. *J Mater Chem C* 2015;3(40):10554–65.
- [43] Alberi K, Nardelli MB, Zakutayev A, Mitas L, Curtarolo S, Jain A, et al. The 2019 materials by design roadmap. *J Phys D Appl Phys* 2019;52(1):013001.
- [44] Agapito LA, Fornari M, Ceresoli D, Ferretti A, Curtarolo S, Nardelli MB. Accurate tight-binding Hamiltonians for two-dimensional and layered materials. *Phys Rev B* 2016;93(12):125137.
- [45] Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, et al. Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J Phys Condens Matter* 2009;21(39):395502.
- [46] Giannozzi P, Andreussi O, Brumme T, Bunau O, Buongiorno Nardelli M, Calandra M, et al. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum Espresso. *J Phys Condens Matter* 2017;29(46):465901.
- [47] Supka AR, Lyons TE, Liyanage L, D'Amico P, Al Rahal Al Orabi R, Mahatara S, et al. AFLOWp: a minimalist approach to high-throughput ab initio calculations including the generation of tight-binding Hamiltonians. *Comput Mater Sci* 2017;136:76–84.
- [48] Agapito LA, Curtarolo S, Nardelli MB. Reformulation of DFT +  $U$  as a pseudohybrid hubbard density functional for accelerated materials discovery. *Phys Rev X* 2015;5(1):011006.
- [49] Gopal P, Fornari M, Curtarolo S, Agapito LA, Liyanage LSI, Nardelli MB. Improved predictions of the physical properties of Zn- and Cd-based wide band-gap semiconductors: a validation of the ACBN0 functional. *Phys Rev B* 2015; 91(24):245202.
- [50] Lee S, Wang H, Gopal P, Shin J, Jaim HMI, Zhang X, et al. Systematic band gap tuning of  $BaSnO_3$  via chemical substitutions: the role of clustering in mixedvalence perovskites. *Chem Mater* 2017;29(21):9378–85.
- [51] Gopal P, De Gennaro R, MSDSGusmao, Al Rahal Al Orabi R, Wang H, Curtarolo S, et al. Improved electronic structure and magnetic exchange interactions in transition metal oxides. *J Phys Condens Matter* 2017; 29(44): 444003.
- [52] Dal Corso A. Pseudopotentials periodic table: from H to Pu. *Comput Mater Sci* 2014;95:337–50.
- [53] Nardelli MB, Cerasoli FT, Costa M, Curtarolo S, De Gennaro R, Fornari M, et al. PAOFlow: a utility to construct and operate on ab initio Hamiltonians from the projections of electronic wavefunctions on atomic orbital bases, including characterization of topological materials. *Comput Mater Sci* 2018;143:462–72.
- [54] Hira K. Analytic derivative theory based on the Hellmann–Feynman theorem. *Can J Chem* 1992;70(2):434–42.
- [55] Yates JR, Wang X, Vanderbilt D, Souza I. Spectral and Fermi surface properties from Wannier interpolation. *Phys Rev B* 2007;75(19):195121.
- [56] Arfken GB, Weber HJ. *Mathematical methods for physicists*. 6th ed. Boston: Elsevier; 2005.
- [57] Goldstein H, Poole C, Safko J, Addison SR. *Classical mechanics*. *Am J Phys* 2002;70(7):782–3.
- [58] Andrevv AA. The band edge structure of the IV–VI semiconductors. *J Phys Colloq* 1968;29(C4):C4-50–61.
- [59] Vurgaftman I, Meyer JR, Ram-Mohan LR. Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys. *J Appl Phys* 2001;89(11):5815–75.
- [60] Resca L, Mecholsky NA, Pegg IL. Band warping, band non-parabolicity, and Dirac points in electronic and lattice structures. *Phys B* 2017;522:66–74.
- [61] Lavasani A, Bulmash D, Sarma SD. Wiedemann–Franz law and Fermi liquids. *Phys Rev B* 2019;99(8):085104.
- [62] Transtrum MK, Qiu P. Model reduction by manifold boundaries. *Phys Rev Lett* 2014;113(9):098701.