
DASP Documentation

2023 鸿之微科技（上海）股份有限公司

2024-01-29

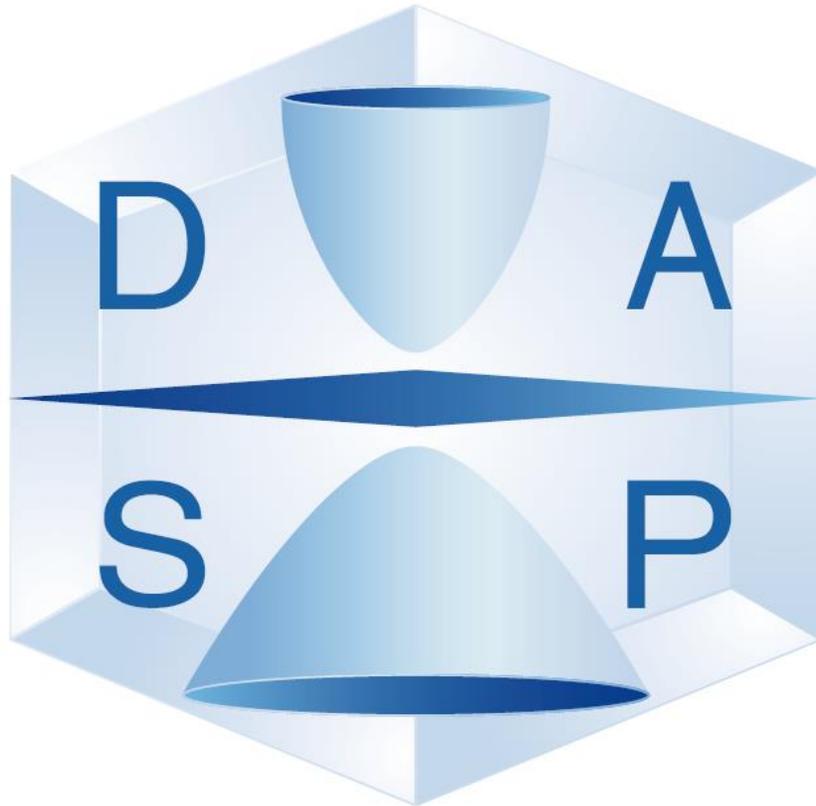
目录:

1	1. 软件简介	3
1.1.	功能介绍	3
1.2.	计算流程	4
1.3.	运行环境需求	6
1.4.	使用范围	7
2	2. 模块介绍	9
2.1.	PREPARE 模块	9
2.2.	TSC 模块	10
2.3.	DEC 模块	12
2.4.	DDC 模块	13
2.5.	CDC 模块	14
3	3. 输入参数说明	17
3.1.	dasp.in 模板	17
3.2.	任务系统管理相关参数	18
3.3.	TSC 相关参数	21
3.4.	DEC 相关参数	24
3.5.	DDC 相关参数	30
3.6.	CDC 相关参数	31
4	4. 输出文件介绍	37
4.1.	PREPARE 模块的输出文件	37
4.2.	TSC 模块的输出文件	39
4.3.	DEC 模块的输出文件	42
4.4.	DDC 模块的输出文件	43
4.5.	CDC 模块的输出文件	45
5	5. 应用案例	49
5.1.	CdTe 的本征缺陷计算	49
5.2.	HfO ₂ 的本征缺陷计算	66
5.3.	H 掺杂 Ga ₂ O ₃ 的缺陷计算	86
5.4.	ZnGeP ₂ 的本征缺陷计算	105
5.5.	双钙钛矿材料稳定性的快速计算预测	139
5.6.	GaN 中 C_N 缺陷的非辐射俘获系数计算	157
6	6. 常见问题及解决方案	163

6.1. DASP 相关问题	163
6.2 VASP 计算相关问题	164
7 7. 发布说明	165
2022B 版本:	165

警告: 尊敬的客户:

您好! 由于近期 Material Project 数据库 API 发生变更, 使用 DASP 2022B 中 TSC 模块调用 mp_api 获取数据库数据进行稳定性判断的功能会出现错误的几率很高。我们正在进行紧急调整测试, 在下个版本将修复并强化 TSC 模块。我们强烈建议您不要使用 DASP 2022B 的 TSC 模块 (dasp 2)。对于此次给您造成的不便和困扰, 我们深表歉意, 衷心感谢您的理解。



1. 软件简介

1.1. 功能介绍

DASP (Defect and Dopant ab-initio Simulation Package)¹²³⁴⁵ 是一款半导体缺陷和杂质性质的第一性原理计算模拟软件包, 该软件包能针对输入的半导体晶体结构, 基于材料基因组数据库和第一性原理软件包, 自动计算并输出半导体的热力学稳定性, 缺陷和杂质形成能及离化能级, 半导体样品中缺陷、杂质和载流子浓度及费米能级, 关键缺陷和杂质诱导的光致发光谱、载流子辐射和非辐射俘获截面及少子寿命。

热力学稳定性计算模块 TSC (Thermodynamic Stability Calculation): 读入半导体晶体结构, 开展第一性原理结构和能量计算, 并访问 Materials Project 等材料基因组数据库获取化合物半导体的竞争相信息, 根据计算和数据库下载的结果, 确定化合物半导体的关键竞争相, 计算其热力学分解能、能使其纯相稳定的元素化学势范围, 可以作为热力学稳定性判断和进一步缺陷和杂质性质计算的输入。

缺陷 (杂质) 能量计算模块 DEC (Defect Energy Calculation): 读入半导体晶体结构, 构建近似立方的超原胞, 基于对称性全面考虑各种缺陷和杂质构型, 产生包含缺陷和杂质的超原胞, 调用第一性原理软件开展结构优化、电子结构和能量计算; 根据结果预测缺陷和杂质可能的离化带电状态, 并进一步开展带电缺陷和杂质的计算。根据第一性原理计算结果和 TSC 模块的结果自动计算缺陷的形成能和离化能级, 并自动计算各项误差修正。

缺陷 (杂质) 浓度计算模块 DDC (Defect Density Calculation): 读入 TSC 和 DEC 模块计算结果, 预测不同化学势和温度条件下制备的半导体样品中各类缺陷和杂质的浓度、费米能级位置和载流子浓度, 给出其随元素化学、制备温度和工作温度的变化。DDC 计算结果可以用于确定半导体的关键缺陷和杂质, 并与实验测量的浓度结果对比, 为缺陷和杂质、载流子浓度调控提供定量依据。

载流子动力学计算模块 CDC (Carrier Dynamics Calculation): 读入 DDC 模块计算结果, 确定关键的缺陷和杂质, 基于费米能级信息确定关键的载流子激发态动力学过程, 开展声子和电声耦合性质计算, 据此进一步

¹ Menglin Huang, Zhengneng Zheng, Zhenxing Dai, Xinjing Guo, Shanshan Wang, Lilai Jiang, Jinchen Wei, and Shiyong Chen. Dasp: defect and dopant ab-initio simulation package. *Journal of Semiconductors*, 43(4):042101, 2022. doi:10.1088/1674-4926/43/4/042101.

² Menglin Huang, Zenghua Cai, Shanshan Wang, Xin-Gao Gong, Su-Huai Wei, and Shiyong Chen. More se vacancies in sb2se3 under se-rich conditions: an abnormal behavior induced by defect-correlation in compensated compound semiconductors. *Small*, 17(36):2102429, 2021. doi:10.1002/sml.202102429.

³ Menglin Huang, Shan-Shan Wang, Yu-Ning Wu, and Shiyong Chen. Defect physics of ternary semiconductor zn ge p 2 with a high density of anion-cation antisites: a first-principles study. *Physical Review Applied*, 15(2):024035, 2021. doi:10.1103/PHYSREVA.15.024035.

⁴ Jinchen Wei, Lilai Jiang, Menglin Huang, Yuning Wu, and Shiyong Chen. Intrinsic defect limit to the growth of orthorhombic hfo2 and (hf, zr) o2 with strong ferroelectricity: first-principles insights. *Advanced Functional Materials*, 31(42):2104913, 2021. doi:10.1002/adfm.202104913.

⁵ Shiyong Chen, Aron Walsh, Xin-Gao Gong, and Su-Huai Wei. Classification of lattice defects in the kesterite cu2znsns4 and cu2znsnse4 earth-abundant solar cell absorbers. *Advanced materials*, 25(11):1522–1539, 2013. doi:10.1002/adma.201203146.

计算光致发光谱、载流子的辐射和非辐射俘获截面、速率等参数，结合缺陷和杂质浓度信息计算非平衡少数寿命。

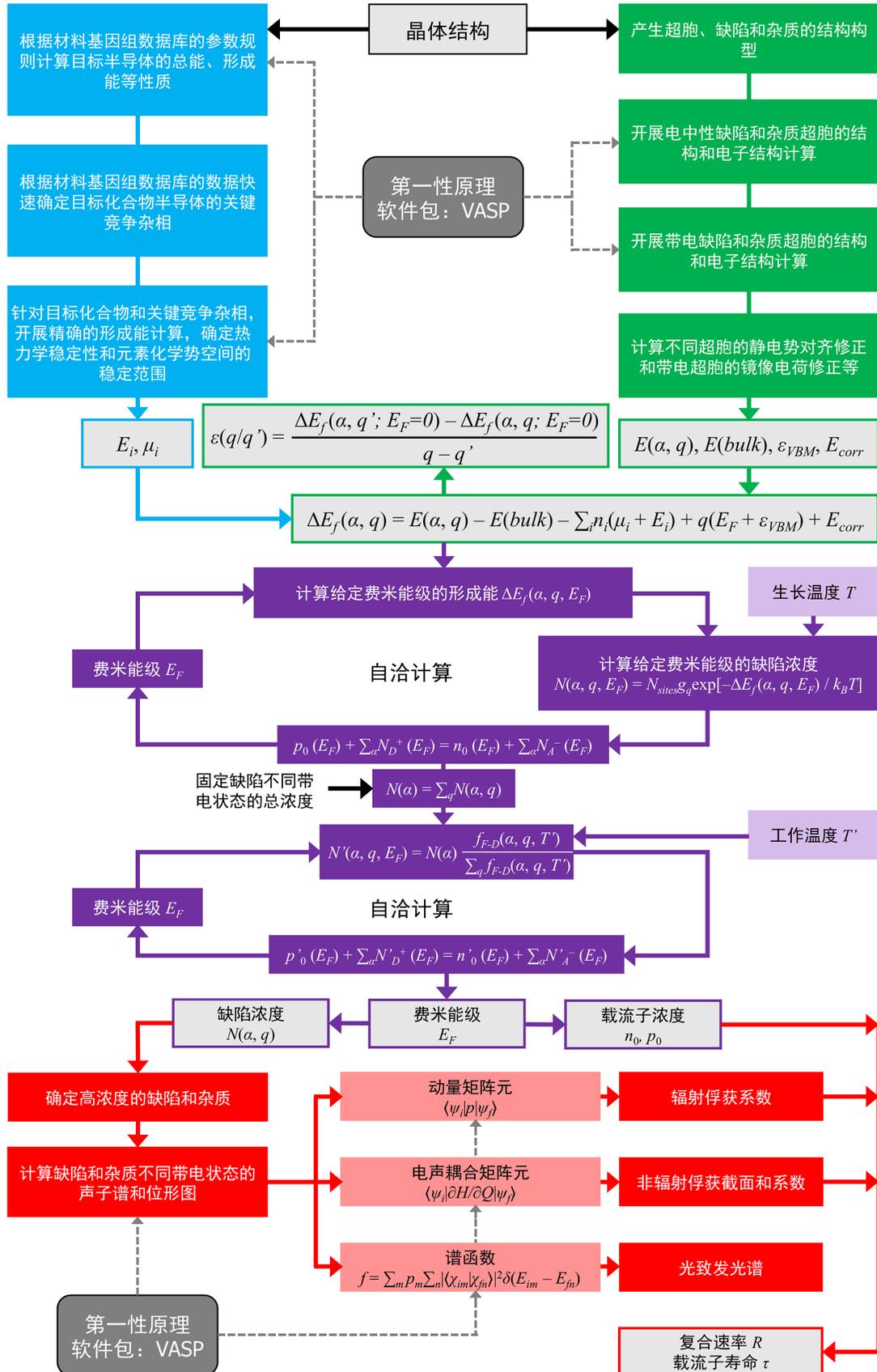
Thermodynamic Stability Calculation	Defect Energy Calculation	Defect Density Calculation	Carrier Dynamics Calculation
计算化合物半导体的形成能	产生超胞以及缺陷和杂质的结构构型	计算高温生长环境中缺陷、杂质和载流子的浓度、费米能级	针对高浓度的缺陷和杂质，计算其声子和电声耦合性质
从材料基因数据库获取竞争相化合物的性质	计算缺陷和杂质超胞的原子和电子结构性质		计算光致发光谱和辐射复合速率
计算化合物半导体的热力学稳定性和元素化学势空间的稳定范围	计算缺陷和杂质的形成能和转变能级及其修正	根据工作环境温度，重新分布缺陷和杂质不同带电状态的浓度，计算载流子浓度和费米能级	计算缺陷和杂质能级对载流子俘获截面、非辐射复合速率、少数寿命

DASP 的 TSC, DEC, DDC 和 CDC 模块的功能介绍。

针对任一半导体，DASP 软件可以计算给出如下性质：热力学稳定性、元素化学势空间的稳定范围、缺陷（含杂质，下同）形成能、缺陷转变能级、各生长条件下的费米能级、载流子和缺陷浓度、缺陷的光致发光谱、缺陷对载流子的俘获截面、辐射和非辐射复合速率等。

1.2. 计算流程

- (1) 准备输入文件：半导体结构文件 POSCAR 和 DASP 计算参数文件 dasp.in。
- (2) PREPARE：产生计算所需的 VASP 关键参数和输入文件。
- (3) TSC：对目标半导体进行热力学稳定性计算，确定元素化学势的范围。
- (4) DEC：计算缺陷形成能和转变能级（离化能级）。
- (5) DDC：计算费米能级、载流子浓度和缺陷浓度。
- (6) CDC：计算缺陷诱导的光致发光谱，载流子辐射俘获和非辐射俘获速率。



DASP 的计算流程图。

简而言之，所有计算只需要在准备好 POSCAR 和 `dasp.in` 这两个输入文件后，依次执行以下 5 条命令，即可完成所有计算：

```
dasp 1 (对应 PREPARE)
dasp 2 (对应 TSC)
dasp 3 (对应 DEC)
dasp 4 (对应 DDC)
dasp 5 (对应 CDC)
```

在 TSC 计算时，可以通过 `tsc-state` 查询计算任务进展。在 DEC 计算时，可以通过 `dec-state` 查询计算任务进展。

1.3. 运行环境需求

1.3.1. 第一性原理计算软件：VASP

DASP 软件需调用第一性原理计算软件包 Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) 来开展缺陷相关的结构和电子结构计算，因此，用户需要提供已经编译好的 VASP 可执行文件目录。

1.3.2. Materials Project 数据库

DASP 软件包在安装的过程中，会通过 `pip install` 命令自动安装 Pymatgen。

在程序执行的过程中，将通过 Pymatgen 来访问 Materials Project 数据库，因此用户须在 Materials Project 注册账号并获取 API。pip 安装可直接运行

```
pip install -U mp-api
```

由于该数据库的所有计算均采用 VASP 的 2003 版赝势文件，因此用户必须正确配置 Pymatgen，使其匹配 2003 版的赝势库。

具体的操作步骤如下：

1. 用户自行下载 2003 版的 POTCAR 文件。
2. 接下来的配置方法可参考 pymatgen 网站：<https://pymatgen.org/installation.html>，重点关注如下：

备注： *After installation, do:*

```
pmg config -p <EXTRACTED_VASP_POTCAR> <MY_PSP>
```

In the above, <EXTRACTED_VASP_POTCAR> is the location of the directory that you extracted the downloaded VASP pseudopotential files. Typically, it has the following format:

```
- <EXTRACTED_VASP_POTCAR>
|- POT_GGA_PAW_PBE # (此处必须为2003版)
  |- Ac_s
  |- POTCAR
  |- ...
```

or

```
- <EXTRACTED_VASP_POTCAR>
|- potpaw_PBE # (此处必须为2003版)
  |- Ac_s
  |- POTCAR
  |- ...
```

and follow the instructions. If you have done it correctly, you should get a resources directory with the following directory structure:

```
- psp_resources
|- POT_GGA_PAW_PBE
  |- POTCAR.Ac_s.gz
  |- POTCAR.Ac.gz
  |- POTCAR.Ag.gz
  ...
|- POT_GGA_PAW_PW91
  ...
```

After generating the resources directory, you should add a VASP_PSP_DIR config variable pointing to the generated directory and you should then be able to generate POTCARs:

```
pmg config --add PMG_VASP_PSP_DIR <MY_PSP>
```

1.4. 使用范围

DASP 软件能计算半导体和绝缘体的缺陷和杂质性质，因此，用户在计算之前需要通过能带计算检查目标材料是否有带隙。对于部分窄带隙半导体，GGA 和 LDA 等交换关联近似可能造成带隙低估甚至消失，此时需要采用杂化泛函等开展计算（详见具体参数部分的 level=2 和 3）。

2. 模块介绍



2.1. PREPARE 模块

DASP 有两个主要输入文件 POSCAR 和 `dasp.in`，其中 `dasp.in` 是主要的计算参数控制文件。在进行正式计算之前，PREPARE 模块首先会检测 `dasp.in` 中的输入参数是否合理。如果合理，则启动下一步的计算，并在 `1prepare.out` 中注明准备工作成功完成。若不合理则会把相关的错误和报警信息输出到 `1prepare.out` 文件中，程序终止。用户需要根据报警信息修改相关参数，重新运行。

DASP 调用第一性原理计算软件 VASP 开展结构和电子结构计算，因此，DASP 会根据 `dasp.in` 的输入参数自动产生 VASP 计算需要的输入文件：晶体结构文件 POSCAR、VASP 计算参数控制文件 INCAR、k 点文件 KPOINTS、赝势文件 POTCAR、任务提交脚本文件。

- **POSCAR 的产生**

DASP 根据用户输入的结构文件 POSCAR，通过本项目组发展的“近似立方体超胞”算法，产生一个给定原子数范围内的、最接近立方体的超胞。然后，固定晶格常数，对超胞内的所有原子位置进行优化，得到 `POSCAR_final` 文件。

- **KPOINTS 的产生**

对于含缺陷超胞的计算，DASP 均采用单 k 点的方式，即 KPOINTS 文件中只包含 Gamma 点。

- **INCAR 的产生**

DASP 会产生两个不同的 INCAR，`INCAR-relax` 为结构优化计算所用的 INCAR，`INCAR-static`

为静态计算使用的 INCAR。默认产生的参数均为常用参数，若用户需要修改，可在 PREPARE 模块运行完后自行修改。根据 `dasp.in` 的输入参数，DASP 可采用三种不同等级的计算（详见输入参数 `level=1` 或 `2` 或 `3`）。对于 `level=2` 和 `3`，将开展杂化泛函的计算。对于杂化泛函中严格交换部分的比例，DASP 可以根据用户在 `dasp.in` 中设置的实验带隙值自动确定，并将匹配实验带隙值的交换比例参数写入 INCAR 中。

- **POTCAR 文件的产生**

根据用户提供的赝势文件路径，DASP 会自动产生计算所需要的赝势文件 POTCAR。

- **任务提交脚本文件的产生**

DASP 会根据 `dasp.in` 中用户输入的队列系统名称、队列名、节点数、核数、`vasp` 路径，自动产生提交任务的脚本文件。

如上所述，PREPARE 模块将自动调用 VASP 开展超胞结构的优化、杂化泛函中严格交换部分比例的自动确定计算。若用户在 `dasp.in` 中指定采用 Lany-Zunger 修正方案（详见输入参数 `correction` 介绍），该方案需要知道超胞对应的马德隆常数。根据产生的超胞结构，PREPARE 模块会调用 VASP 自动计算超胞的马德隆常数，并写入 `dasp.in` 中。此处的马德隆常数只与超胞的晶格形状相关。

上述产生文件和计算过程的所有细节，都将输入到 `1prepare.out` 文件。相关的状态、结果及报错信息，可以根据此文件查询。该模块成功运行完成后，将在 `1prepare.out` 文件末尾备注成功完成信息，后续 TSC 模块启动时将检测该信息。

2.2. TSC 模块

TSC 模块的主要功能是计算目标化合物半导体的热力学稳定性与各元素化学势的稳定范围，其中，元素化学势将作为下一步 DEC 和 DDC 模块计算的输入。

一个化合物半导体是否稳定，取决于其形成能。如果其比与其竞争的单质相和杂相化合物在形成能上更有优势，则该化合物半导体在热力学上可以稳定。具体判断过程如下。

- **化合物半导体热力学稳定性的判断**

如果一个化合物半导体在热力学上稳定（不相分解为单质或其他杂相，合成的样品可以保证纯的单相状态），那么，其需要满足如下三类条件：

- (1) **目标化合物的生成反应达到热力学平衡：**

在平衡情况下，目标化合物的生成反应与分解反应处于动态平衡，对化合物 $A_k B_l C_m D_n$ ，各组成元素的化学势 μ 及该化合物的形成能 E^f 需要满足下列等式：

$$k\mu_A + l\mu_B + m\mu_C + n\mu_D = E^f(A_k B_l C_m D_n) \quad (2.1)$$

- (2) **与目标化合物半导体竞争的各类杂相化合物的生成反应不能进行：**

对任一杂相化合物 $A_{k'} B_{l'} D_{n'}$ ，各元素的化学势及杂相化合物的形成能需要满足下列不等式：

$$k'\mu_A + l'\mu_B + n'\mu_D < E^f(A_{k'} B_{l'} D_{n'}) \quad (2.2)$$

- (3) **目标化合物各组成元素的单质相不会形成：**

为避免形成单质相，各元素的化学势满足以下不等式：

$$\mu_A < 0, \mu_B < 0, \mu_C < 0, \mu_D < 0 \quad (2.3)$$

在考虑所有可能的竞争杂相和单质相后，如果各元素的化学势可以存在一个范围，能满足以上所有限制条件，那么该目标化合物半导体在热力学上可以稳定。否则，该化合物半导体不稳定，会通过某个相分解反应分解为单质或其他杂相，合成的样品不能保证纯的单相状态。

上述条件和过程给出的热力学稳定性的判断结果，实际上与化合物的 `energy above hull` 在判断热力学稳定性上效果等价。如果 `energy above hull` 为正，该化合物不稳定，元素化学势不存在一个范围满足以上所有条件；如果 `energy above hull` 为负，该化合物稳定，元素化学势存在一个范围满足以上所有条件。

• 热力学稳定性计算的两个步骤

根据上述讨论，计算化合物半导体的热力学稳定性和元素化学势稳定范围，需要所有杂相化合物的形成能。对于二元、三元、四元、五元甚至更多元的化合物，其可能的竞争杂相化合物很多，在计算中均需要考虑进来。如果考虑不充分，将导致一些不稳定的化合物被计算预测为稳定的。因此，充分的考虑所有可能的杂相对于精确计算热力学稳定性和元素化学势范围非常关键。为尽可能充分的考虑所有可能的杂相，DASP 根据目标半导体的组成元素，自动搜索 Materials Project 材料基因数据库包含的各种可能杂相，并根据其形成能结果快速确定影响目标化合物半导体的关键杂相；然后，针对目标化合物和关键杂相，开展精确的形成能计算，根据结果进一步精确计算目标化合物的稳定性和元素化学势空间的稳定范围。具体分为两个阶段：

• 第一步

DASP 将访问 Materials Project 数据库，检索目标化合物组成元素相关的所有可能杂相，获取数据库中的能量与结构信息。同时，产生与 Materials Project 数据库一致的 VASP 计算参数 (Materials Project 数据库目前采用 GGA-PBE 交换关联势近似) 和输入文件: INCAR、KPOINTS、POTCAR、POSCAR (复制自用户提供的文件)，调用 VASP 计算目标化合物的总能和形成能 (由此计算得到的能量与 Materials Project 数据库中能量是直接可比的)。计算流程与 Materials Project 数据库的流程一致，分为两次结构优化与一次静态计算，分别在“TSC/目标化合物同名目录”下的 `relaxation1`, `relaxation2`, `static`。

然后，汇总目标化合物和竞争的杂相化合物的形成能信息，求解上述三类判断条件对应的等式和不等式组，预测目标化合物是否稳定，并确定限制元素化学势稳定范围的关键杂相。这一阶段计算仅需调用 VASP 计算目标化合物半导体原胞的结构和总能，并且是采用 GGA-PBE 交换关联势近似，计算量很小；而大量可能的杂相的数据，均直接来自 Materials Project 数据库，无需计算。因此，可以快速、充分的考虑各种杂相，从而确定关键杂相。

• 第二步

针对目标化合物和第一阶段确定的关键杂相，采用 PREPARE 模块产生的统一的 VASP 计算参数和输入文件: INCAR 和 POTCAR、TSC 模块自动产生的 KPOINTS、POSCAR (对于目标化合物，复制自用户提供的文件；对于关键杂相，自动从 Materials Project 数据库下载)，调用 VASP 重新计算目标化合物和关键杂相的能量和形成能。为加快计算，本阶段，仅对目标化合物和关键杂相做静态计算，计算目录位于“TSC/目标或杂相化合物同名目录下” `static_recalc`。然后，根据本阶段计算的目标化合物和关键杂相的形成能，重新求解上述三类判断条件对应的等式和不等式组，计算各元素的化学势稳定范围并写入 `dasp.in` 文件，作为后续 DEC 和 DDC 模块计算的元素化学势输入。

基于上述两步计算中目标化合物及其杂相的形成能数据，TSC 模块也自动计算并输出目标化合物的 `energy above hull` (eV/atom) 以及最可能的分解路径。`energy above hull` 可用于衡量目标化合物的稳定程度 (相对于相分解反应)，其值越负该化合物越稳定；其值为正时，该化合物不稳定，其值越大越不稳定。该模块可以独立运行，因此，可以作为新型化合物材料稳定性快速、精确预测的高通量计算工具。

对于三元与四元化合物半导体，TSC 模块可以绘制元素化学势空间中二维与三维的稳定区域相图，具体请参考案例说明。

TSC 模块运行的所有细节、计算结果及其报错信息，都输出在 `2tsc.out` 文件中，可以根据此文件查询该模块的运行状况。该模块成功运行完成后，将在 `2tsc.out` 文件末尾备注成功完成信息，后续 DEC 模块启动时将检测该信息。

2.3. DEC 模块

DEC 模块的主要功能是根据超胞模型、调用第一性原理程序计算缺陷和杂质的形成能和转变能级（离化能级），这也是 1990 年代迄今大多数缺陷和杂质第一性原理计算研究论文中给出的主要结果。

DEC 模块将根据 `dasp.in` 中用户设置的参数和 PREPARE 模块输出的超胞结构，自动产生一系列缺陷和杂质的结构构型。然后，基于 PREPARE 模块产生的 VASP 输入文件和 TSC 模块输出的元素化学势数值，DEC 模块会调用第一性原理计算软件 VASP 开展缺陷和杂质的结构和电子结构的计算，根据其结果计算各缺陷和杂质的形成能和转变能级，输出图像。

在产生结构之前，DEC 模块首先会检测 `dasp.in` 中的输入参数是否合理。如果合理，则启动下一步计算，并在 `3dec.out` 中实时输出运行状态信息。

若不合理，则会把相关的错误和报警信息输出到 `3dec.out` 文件中，程序终止。用户需要根据报警信息修改相关参数，重新运行。

DEC 模块运行分为以下六个步骤：产生中性缺陷、自动提交中性缺陷计算任务、产生带电缺陷、自动提交带电缺陷计算任务、计算各缺陷的不同价态在不同元素化学势和费米能级下的形成能、输出图像。

- 中性缺陷的产生

中性缺陷包括空位、反位以及间隙缺陷三类，DEC 模块利用 PREPARE 模块产生的超胞文件 `POSCAR_final`，根据晶体结构的对称性来产生所有不等价位置的空位和反位缺陷，并在距原子较远位置通过随机撒点的方式获得间隙缺陷。待缺陷构型产生完毕，DEC 模块将把 PREPARE 模块产生的 `INCAR`、`KPOINTS`、`POTCAR`、任务脚本文件等 VASP 输入文件，放入各个缺陷的目录中。对于外来杂质，只产生反位（替位）、间隙两种构型。

- 带电缺陷的产生

DEC 模块将根据中性缺陷的计算结果（中性缺陷本征值的占据状态），产生相应的带电缺陷的计算目录。对于中性缺陷计算失败或未收敛的缺陷，则不会产生带电缺陷。

- 自动提交计算任务

DEC 模块会自动调用 VASP 开展所有电中性和带电缺陷的结构优化和静态计算，并自动检测任务是否成功以及收敛。可在 `dec` 目录下，使用命令 `dec-state` 随时查看所有待计算的任务状态，包括完成已收敛、完成未收敛、计算出错、正在计算、正在等待，未提交等状态。待 DEC 模块运行完毕后，对于未收敛和计算出错的任务，用户可以进入相应的目录修改 `INCAR` 参数，并将该目录写入 `dec` 目录下的 `redo.in` 文件，并重新执行 DEC 模块。

- 形成能计算

形成能计算公式：

$$E_f = E_{tot(defect)} - E_{tot(host)} - \sum_i n_i (\mu_i + E_i) + q(E_F + E_{VBM}) + E_{corr} \quad (2.4)$$

其中， E_f 表示形成能， $E_{tot(defect)}$ 表示含缺陷超胞的能量， $E_{tot(host)}$ 表示不含缺陷超胞的能量； n_i 表示缺陷形成过程中从超胞移除的第 i 种元素的原子数 ($n_i < 0$) 或移入的原子数 ($n_i > 0$)， μ_i 表示第 i 种元素的化学势，其以该元素单质相的每个原子的能量 E_i 作为参考； q 表示缺陷超胞的带电量（施主缺陷离化后转变为正电状态， $q > 0$ ，电子被移出超胞；受主缺陷离化后转变为负电状态， $q < 0$ ，电子被移入超胞）， E_F 表示以价带顶能级 E_{VBM} 作为参考的费米能级； E_{corr} 表示超胞计算模型中由于超胞大小有限和镜像电荷相互作用等引入的形成能修正值。

DEC 模块会读取第一性原理计算的输出，根据该公式计算出各个缺陷各带电状态的形成能，并根据用户设置的修正方法自动加入修正值。对于计算失败或未收敛的缺陷，则不会计算形成能。

- 输出图像

DEC 模块会根据形成能的计算结果输出各缺陷形成能随费米能级变化的图像，包括 `dat` 格式的数据：`p1.dat`，`p2.dat`，... 及 `png` 格式的图片：`p1.png`，`p2.png`，...（数字表示 TSC 模

块给出的化学势空间的取点数量), 以及转变能级的数据 `t1.dat` 及图片: `t1.png`。请根据文件中对应的说明进行画图。

• 畸变结构计算

DEC 模块会根据原始缺陷结构的计算结果, 自动产生畸变结构。值得注意的是: 必须要等原始缺陷结构的计算完成后, 指定要产生畸变结构的缺陷, 再次运行 DEC 模块进行计算。对于未完成初始结构计算的缺陷, 则不会产生畸变结构。

上述产生文件和计算过程的所有细节, 都将输入到 `3dec.out` 文件。相关的状态、结果及报错信息, 可以根据此文件查询。该模块成功运行完成后, 将在 `3dec.out` 文件末尾备注成功完成信息, 后续 DDC 模块启动时将检测该信息。

2.4. DDC 模块

对于半导体材料和器件的性能优化及仿真设计, 缺陷浓度是一个重要的参数。实验上, 可以通过控制材料的生长环境来抑制有害缺陷的形成或促进有利缺陷的形成, 从而达到优化器件性能的目的。计算上, 如果能在缺陷形成能和能级计算结果的基础上, 进一步计算缺陷浓度随元素化学势等生长条件的变化, 便可以为半导体性能调控提供更明确、定量的参考。

DDC 模块的主要功能是, 读入此前 TSC 和 DEC 模块计算的各化学势条件下的缺陷形成能和转变能级等结果, 根据电中性条件自洽求解体系在一定生长和工作温度下的费米能级、缺陷浓度和载流子浓度。

对于一个价态 (带电状态) 为 q 的缺陷 α , 其平衡态下浓度可表示为:

$$N(\alpha, q) = N_{sites} g_q \exp[-E_f/k_B T] \quad (2.5)$$

其中 N_{sites} 表示该缺陷在单位体积可能形成的位点数; g_q 表示该缺陷处于价态 q 时的缺陷态简并因子; E_f 表示缺陷的形成能。电离化后的带电缺陷会影响载流子的浓度。所有带正电 ($q>0$) 的电离施主缺陷产生的总正电荷量为 $\sum_{\alpha, q>0} [q * n(\alpha, q)]$; 所有带负电 ($q<0$) 的受主缺陷产生的总负电荷量为 $\sum_{\alpha, q<0} [(-q) * n(\alpha, q)]$ 。电子和空穴载流子的浓度将由热激发和这些缺陷 (杂质) 的电离共同决定。在平衡态下, 费米能级可以利用以下电中性条件确定:

$$n_0 + \sum_{\alpha, q<0} [(-q) * n(\alpha, q)] = p_0 + \sum_{\alpha, q>0} [q * n(\alpha, q)] \quad (2.6)$$

其中 n_0 和 p_0 是自由的电子和空穴载流子浓度, 由下式决定:

$$n_0 = \int_{\epsilon_c}^{+\infty} g(E) f(E) dE \quad (2.7)$$

$$p_0 = \int_{-\infty}^{\epsilon_v} g(E) (1 - f(E)) dE \quad (2.8)$$

其中 $g(E)$ 表示半导体能带的态密度, $f(E)$ 是 Fermi-Dirac 分布函数。

半导体材料通常在高温下生长, 随后快速退火至一个较低的工作温度。因此, 缺陷通常在高温的生长过程中形成, 在随后的快速退火过程中可以假设原子结构不再改变、新的缺陷不会形成, 但是, 电子的分布和缺陷的带电状态可能会在快速退火中改变, 缺陷各个带电状态 (价态) 的浓度可能会重新分布。DDC 模块的计算方法与此一致, 即, 先在高的生长温度下自洽求解电中性条件方程, 得到费米能级和各价态缺陷的浓度; 随后, 在低的工作温度下再次求解电中性条件方程, 但此时需改变各价态缺陷浓度的计算公式。在工作温度下电中性条件方程的求解中, 把每个缺陷 (所有价态) 的总浓度固定, 而其各个价态对应的浓度根据

Fermi-Dirac 分布函数重新分布。基于该流程，可以计算出工作温度下半导体样品的费米能级、载流子浓度和价态重新分布后的缺陷浓度。

DDC 模块会读取 TSC 和 DEC 模块的计算结果和输出（形成能、转变能级），自动计算出在不同元素化学势、生长和工作温度条件下，所有缺陷在不同价态的浓度、半导体样品的费米能级和载流子浓度。主要包括以下步骤：

- **形成能数据的汇总**
DDC 模块将根据 DEC 模块计算的所有缺陷类型，自动搜寻各缺陷目录下输出的形成能和转变能级等数据，汇总并输出在文件 DefectParams.txt 中。
- **费米能级自洽计算**
自洽求解电中性条件方程，分别计算半导体在生长温度和工作温度下的费米能级，输出在 4ddc.out 和 Fermi.dat 中。
- **缺陷和载流子浓度计算**
根据费米能级，即可计算相应的载流子浓度和各个价态的缺陷浓度，并输出数据 Carrier.dat、Defect_charge.dat 以及 png 格式的图片文件 density.png。

上述产生文件和计算过程的所有细节信息，都将输入到 4ddc.out 文件。相关的状态、结果及报错信息，可以根据此文件查询。

2.5. CDC 模块

CDC 模块支持以下性质的计算：(1) 缺陷诱导的载流子辐射俘获系数（速率）；(2) 光致发光谱的形状；(3) 载流子非辐射俘获系数（待更新）。

(1) 辐射俘获系数

假设某缺陷 A 具有 $q=0$ 和 $q=+1$ 价态，其价态转变能级 ($0/+$) 位于带隙内，则处于 $+1$ 价的缺陷 A^+ 可以俘获来自于导带底的电子，转变成 A^0 。若此过程是以辐射跃迁（释放光子）的形式，那么其俘获系数可以表示为：

$$C_n = f_{spin} V_{supercell} \frac{n_r e^2}{3m^2_0 c^3} |\langle \psi_i | p | \psi_f \rangle|^2 E_{opt} \quad (2.9)$$

其中 f 为 Sommerfeld 因子，用来表示俘获前的带电缺陷与俘获载流子的库伦相互作用，对于 A^+ ，其俘获电子为库伦吸引作用，因此 f 的数量级约在 5-10 之间；相反地，如果对于 A^0 俘获空穴变成 A^+ ，则 $f = 1$ ，因为电中性的缺陷中心不吸引也不排斥正负电荷。 $spin$ 为自旋选择规则， $V_{supercell}$ 为超胞的体积， n_r 表示材料的折射率， m 是自由电子的质量， $\langle \psi_i | p | \psi_f \rangle$ 表示动量矩阵元，可使用 vasp 程序输出，详细操作方式请咨询相关工程师。 E_{opt} 是缺陷的光学转变能级（optical transition level），可由缺陷的热力学转变能级（thermodynamic transition level）减晶格弛豫能得到。

CDC 模块可以基于 DEC 模块的计算目录和输出（例如缺陷结构、缺陷转变能级等），自动且批量地调用 VASP 做相关的第一性原理计算，得到辐射俘获系数，单位为 $cm^3 s^{-1}$ 。基于辐射俘获系数 C_n ，需要将该系

数与真实的缺陷浓度 N_D （可参照 DDC 模块的输出）相乘，得到俘获速率 r ，再取倒数得到辐射跃迁的寿命：

$$= \frac{1}{r} = \frac{1}{C_n N_D} \quad (2.10)$$

(2) 光致发光谱的形状

稳态荧光光谱（steady-state photoluminescence spectroscopy）是表征缺陷的重要实验手段之一。以前的理论研究往往只将计算的缺陷能级位置与 PL 峰值的位置相比来推测可能的缺陷构型，而 DASP 的 CDC 模块可以模拟 PL 光谱的形状，从而提供 PL 谱的峰值位置、半峰宽、零声子线、Huang-Rhys 因子等物理量与实验比较。PL 光谱的模拟主要基于“谱函数”的计算，即把光强写成辐射光子能量的函数：

$$I() = N^3 \sum_m p_m \sum_n |im|fn\rangle|^2 (E_{ZPL} + E_{im} - E_{fn} -) \quad (2.11)$$

其中 N 表示归一化因子， im 和 fn 分别表示初态和末态声子的波函数， E_{im} 和 E_{fn} 分别表示初态和末态声子分别处于第 m 个和第 n 个振动态的本征值， E_{ZPL} 表示该跃迁过程的零声子线能量。为了得到准确的声子波函数和各个振动态的本征值，CDC 模块采用了一维位形图（one-dimensional configuration coordinate diagram）的方法绘制势能面曲线，并求解该势能面下的定态薛定谔方程，从而得到波函数和本征值的数值解。

CDC 模块可以基于 DEC 模块的计算目录和输出（例如缺陷结构、缺陷转变能级等），自动且批量地调用 VASP 做相关的第一性原理计算，计算位形图、波函数、本征值，并数值地求解以上的重叠积分，最终输出光强随辐射光子能量的变化，即 PL 谱。

(3) 非辐射俘获系数

与（1）过程类似，假设缺陷 A 具有 $q=0$ 和 $q=+1$ 价态，其价态转变能级 ($0/+$) 位于带隙内，则处于 $+1$ 价的缺陷 A^+ 俘获来自于导带底的电子的过程也可以是非辐射的，这需要电声相互作用。使用静态耦合公式，其俘获系数可以表示为：

$$C_n = V_{supercell}^{-2} W_{if}^2 \sum_m p_m \sum_n im|Q|fn\rangle^2 (E + E_{im} - E_{fn}) \quad (2.12)$$

其中 $V_{supercell}$ 表示超胞的体积， W_{if} 是电声耦合矩阵元， p_m 表示系统处于第 m 个振动态的概率， $im|Q|fn\rangle$ 是振动波函数的重叠积分（与（2）中的重叠积分相比，此处的区别是 $deltaQ$ 在积分的过程中始终作为标量与振动波函数的内积相乘）。 $deltaE$ 表示载流子的跃迁能量（carrier transition energy）。对于空穴俘获，其跃迁能量为价态转变能级（charge-state transition level）相对于 VBM 的能量差；对于电子俘获，其跃迁能量为转变能级相对于 CBM 的能量差。

与 CDC 的辐射俘获系数的计算方法类似，非辐射俘获系数的计算也同样采用了一维位形图的方法。需要特别注意的是，CDC 不采用 constrained DFT（即固定电子占据）来计算激发态的势能面曲线，因为这涉及到额外的带电缺陷的修正。因此，通过根据载流子跃迁能量来平移基态势能面曲线，以得到激发态的势能面曲线，可以确保带电体系的总能已经被正确修正（因为转变能级已经在 DEC 的计算中修正了）。

最终得到的 C_n 为 +1 价的缺陷 A 俘获电子的系数，其俘获速率 R_n （单位是 $cm^{-3}s^{-1}$ ）可以表示为：

$$R_n = C_n N^+ n \quad (2.13)$$

其中 N^+ 表示 A^+ 的缺陷浓度， n 表示电子的浓度。注意：此处并不是非辐射复合速率，只是非辐射电子俘获速率，切勿混淆“复合”和“俘获”的概念，详细物理过程可以参考 SRH 模型的原始文章¹。以带隙中的 (0/+) 转变能级为例，其缺陷各价态的总浓度为 N ，电子俘获系数为 C_n ，空穴俘获系数为 C_p ，以下仅给出 SRH 复合寿命的计算公式：

$$\frac{1}{SRH} = N \frac{C_n C_p (n_0 + p_0 + n)}{C_n (n_0 + n_1 + n) + C_p (p_0 + p_1 + n)} \quad (2.14)$$

其中 n_0 和 p_0 为平衡态下电子和空穴载流子浓度，它们和缺陷浓度 N 都可以通过 DDC 模块计算得到。 n_1 和 p_1 为体系的费米能级位于缺陷能级时电子和空穴的浓度， n 为产生的稳态非平衡态载流子浓度，光照条件下一般为 $10^{14} - 10^{15} cm^{-3}$ 的量级。仔细观察上式可以发现，若材料是本征导电 ($n_0 = p_0 \ll n$)，则可以进一步简化为：

$$\frac{1}{SRH} = N \frac{C_n C_p}{C_n + C_p} \quad (2.15)$$

¹ WTRW Shockley and WT Read Jr. Statistics of the recombinations of holes and electrons. *Physical review*, 87(5):835, 1952. doi:10.1103/PhysRev.87.835.

3. 输入参数说明

3.1. dasp.in 模板

输入文件 `dasp.in` 中的参数可以以下分为五类

- 1. 布尔类型 **bool**
 - 此类参数仅读取首个字符，若首个字符为 T/t，则视为 True；其他情况，均视为 False。
- 2. 字符串类型 **str**
 - 此类参数读取所有输入字符，且以 `str` 的格式进行处理。若输入数字，将转化为对应字符处理。
- 3. 整形类型 **int**
 - 此类参数读取所有输入字符，且以 `int` 的格式进行处理。输入格式必须为整数，不支持小数。
- 4. 浮点数类型 **float**
 - 此类参数读取所有输入字符，且以 `int` 或 `float` 格式进行处理。输入格式支持整数或小数。
- 5. 列表类型 **list**
 - 此类参数读取所有输入字符，并以 `space` 分割为一个或多个值。每个值的类型为 I-IV 中的一种。

以下为计算某材料的本征缺陷 (**intrinsic defect**) 所需设置的 `dasp.in`。以下的示例中仅包括必要参数，未设参数可详见 3.2-3.5 节。用户可根据实际情况调整参数。

```
##### Job Scheduling #####  
cluster = SLURM      # (job scheduling system)  
node_number = 2      # (number of node)  
core_per_node = 32   # (core per node)  
queue = batch        # (name of queue/partition)  
max_time = 24:00:00  # (maximum time for a single DFT calculation)  
vasp_path_dec = /opt/vasp.5.4.4/bin/vasp_gam # (path of VASP)  
vasp_path_tsc = /opt/vasp.5.4.4/bin/vasp_std  
job_name = submit_job # (name of script)  
potcar_path = /opt/POT/potpaw_PBE # (path of pseudopotentials)
```

(续下页)

```

max_job = 5

##### TSC Module #####
database_api = ***** # (str-list type)

##### DEC Module #####
level = 2 # (level=1: PBE+PBE; level=2: PBE+HSE; level=3: HSE+HSE)
min_atom = 190
max_atom = 240
intrinsic = T # (default: T)
correction = FNV # (default: none)
epsilon = 10.3
Eg_real = 1.45 # (experimental band gap)

##### DDC Module #####
ddc_temperature = 1000 300
ddc_mass = 0.09 0.84

```

3.2. 任务系统管理相关参数

3.2.1. cluster

cluster 参数表示队列系统名称，支持 PBS 和 SLURM 系统。

cluster 的参数类型为 **str**，无默认值，此为 **必设参数**。

cluster 的参数设置示例：

```

# 默认值:无默认值
cluster =

# PBS系统
cluster = PBS/pbs/... # 参数值大写后为PBS, 均为有效参数

# SLURM系统
cluster = SLURM/slurm/... # 参数值大写后为SLURM, 均为有效参数

```

3.2.2. node_number

node_number 参数表示单个计算使用节点数。

node_number 的参数类型为 **int**，无默认值，此为 **必设参数**。

node_number 的参数设置示例：

```

# 默认值:无默认值
node_number =

# 请勿超过队列中总节点数

# 示例, 请自行更改
node_number = 1

```

3.2.3. core_per_node

core_per_node 参数表示每个节点使用的核数。

core_per_node 的参数类型为 **int**，无默认值，此为 **必设参数**。

core_per_node 的参数设置示例：

```
# 默认值:无默认值
core_per_node =

# 请勿超过队列中单节点的总核数

# 示例, 请自行更改
core_per_node = 24
```

3.2.4. queue

queue 参数表示计算使用的队列名称。

queue 的参数类型为 **str**，无默认值，此为 **必设参数**。

queue 的参数设置示例：

```
# 默认值:无默认值
queue =

# 示例, 请自行更改
queue = normal
```

3.2.5. max_time

max_time 参数表示单个计算任务最大时间，若超过设定时间会被队列系统强制结束。

max_time 的参数类型为 **str**，无默认值，此为 **必设参数**。

max_time 的参数设置示例：

```
# 默认值:无默认值
max_time =

# 格式必须为HH(H...):MM:SS, 且HH >= 0, 0 <= MM < 60, 0 <= SS < 60

# 示例, 请自行更改
max_time = 24:00:00
```

3.2.6. vasp_path_dec, vasp_path_tsc, vasp_path_cdc

vasp_path_tsc 参数表示 DASP-TSC 模块使用的 vasp 路径, *vasp_path_dec* 参数表示 DASP-DEC 模块使用的 vasp 路径, *vasp_path_cdc* 参数表示 DASP-CDC 模块计算载流子跃迁矩阵元需要额外调用的 vasp 路径。

vasp_path_tsc、*vasp_path_dec* 和 *vasp_path_cdc* 的参数类型为 **str**, 无默认值, 此为 **必设参数**

vasp_path_tsc、*vasp_path_dec* 和 *vasp_path_cdc* 的参数设置示例:

```
# 默认值:无默认值
vasp_path_tsc =
vasp_path_dec =
vasp_path_cdc =

# 请确保该路径下安装了 vasp

# 示例, 请自行更改
vasp_path_tsc = /opt/vasp5.4.4/vasp_std
vasp_path_dec = /opt/vasp5.4.4/vasp_gam
# vasp_path_dec = /opt/vasp5.4.4/vasp_std
vasp_path_dec = /opt/vasp_optics/vasp_gam
```

3.2.7. job_name

job_name 参数表示提交计算任务的脚本的名字。

job_name 的参数类型为 **str**, 默认值为 `submit_job`, 此为可选参数。

job_name 的参数设置示例:

```
# 默认值:
job_name = submit_job

# 请勿包含非法字符: " ", "/", "?", "*", "$", "&", "(", ")"

# 示例, 请自行更改
job_name = job.pbs
# job_name = job.sh
```

3.2.8. potcar_path

potcar_path 参数表示包含所有赝势文件 POTCAR 的文件夹的路径。

potcar_path 的参数类型为 **str**, 无默认值, 此为 **必设参数**。

potcar_path 的参数设置示例:

```
# 默认值:无默认值
potcar_path =

# 请确保该路径下存在赝势文件夹, 且有读写权限

# 示例, 请自行更改
potcar_path = /home/POT/potpaw_PBE
```

备注：请确保该文件夹存在，且有读和写的权限。请确保在该文件夹下不存在多个相同的赈势文件。

3.2.9. max_job

max_job 参数表示进行缺陷计算时，允许同时在跑的最大任务数。

max_job 的参数类型为 **int**，默认值为 5，此为可选参数。

nax_job 的参数设置示例：

```
# 默认值：
max_job = 5

# 示例，请自行更改
max_job = 3
```

3.3. TSC 相关参数

3.3.1. database_api

database_api 参数为材料基因组数据库 Materials Project 的应用程序接口（Application Programming Interface，API）密钥，用于调取计算所需的材料信息。

database_api 的参数类型为 **str**，无默认值，此为 **必设参数**。

database_api 的参数设置示例：

```
# 默认值：无默认值
database_api = *****
#api获取步骤：注册并登录Material Project 数据库 --> 主菜单栏选择API --> 跳转页面点击
↳API Key 链接即可复制获取。
```

3.3.2. key_phases_recalc

key_phases_recalc 参数指定 TSC 模块是否进行与 DEC 模块一致的参数进行化学势的计算。若设置为 *False*，则 TSC 模块只调用 Materials Project 数据库上的总能数据，对目标化合物进行稳定性判断，而不对杂相进行任何 DFT 计算。

key_phases_recalc 的参数类型为 **bool**，默认值为 *True*，此为可选参数。

key_phases_recalc 的参数设置示例：

```
# 默认值：
key_phases_recalc = True

# 示例，请自行更改
key_phases_recalc = False
```

3.3.3. excluded_phase

excluded_phase 参数指定分析目标化合物稳定性时需要排除的杂相。可设定多个需要排除的杂相，不同杂相名称之间用空格分开。

excluded_phase 的参数类型为 **list**，不同的字符串之间需用空格分开，无默认值，此为可选参数。

excluded_phase 的参数设置示例:

```
# 默认值：无默认值
excluded_phase =

# 示例，请自行更改
excluded_phase = Zn(GaO2)2 Zn2InGaO5
```

3.3.4. axis_element_x

axis_element_x 参数表示目标化合物的二维稳定区域相图中 X 轴所对应的元素化学势。当前仅对三元或四元半导体材料有效。

axis_element_x 的参数类型为 **str**，无默认值，此为可选参数。

axis_element_x 的参数设置示例:

```
# 默认值：无默认值
axis_element_x =

# 示例，请自行更改
axis_element_x = Cu
```

3.3.5. axis_element_y

axis_element_y 参数表示目标化合物的二维稳定区域相图中 y 轴所对应的元素化学势。当前仅对三元或四元半导体材料有效。

axis_element_y 的参数类型为 **str**，无默认值，此为可选参数。

axis_element_y 的参数设置示例:

```
# 默认值：无默认值
axis_element_y =

# 示例，请自行更改
axis_element_y = Zn
```

3.3.6. mid_element

mid_element 参数表示目标化合物的二维稳定区域相图中其化学势作为中间变量的元素。

mid_element 的参数类型为 **str**，无默认值，此为可选参数。

mid_element 的参数设置示例:

```
# 默认值：无默认值
mid_element =

# 示例，请自行更改
mid_element = Sn
```

3.3.7. fixed_chem_potential

fixed_chem_potential 参数表示绘制四元化合物的二维稳定区域相图中其化学势被固定的元素，当前仅对四元半导体材料有效。若施加偏移后元素的化学势超过其稳定区域范围，那么本模块会自动在稳定区域边界附近选择一合适取值。

fixed_chem_potential 的参数类型为 **str**，默认值：根据材料自动选定元素，其化学势相对其平均值的偏移量默认为 0。可选值：元素名称及其化学势相对其平均值的偏移量 (eV)。

fixed_chem_potential 的参数设置示例:

```
# 默认值：程序自动判定

# 示例，请自行更改
fixed_chem_potential = Se:-0.2
# fixed_chem_potential = Se:-0.5
```

3.3.8. plot_2d

plot_2d 参数指定是否为目标化合物输出二维的稳定区域图像，当前仅支持三元或四元半导体材料。

plot_2d 的参数类型为 **bool**，对于三元或四元半导体，默认值为 **True**，此为可选参数。

plot_2d 的参数设置示例:

```
# 默认值：
plot_2d = True (三元或四元化合物)
plot_2d = False (二元或四元以上化合物)

# 示例，请自行更改
plot_2d = False
```

3.3.9. plot_3d

plot_3d 参数指定是否为目标化合物画出三维的稳定区域图。当前仅支持四元半导体材料。

plot_3d 的参数类型为 **bool**，默认值为 **False**，此为可选参数。

plot_3d 的参数设置示例:

```
# 默认值:
plot_3d = False

# 示例, 请自行更改
plot_3d = True
```

3.3.10. tsc_only

tsc_only 参数指定是否单独运行 TSC 模块以快速分析目标化合物的稳定性。若该项设置为 **True**，则用户还需同时设置 *potcar_path*。

tsc_only 的参数类型为 **bool**，默认值为 **False**，此为可选参数。

tsc_only 的参数设置示例:

```
# 默认值:
tsc_only = False

# 示例, 请自行更改
tsc_only = True
```

3.4. DEC 相关参数

3.4.1. level

level 参数表示 DASP 对体系总能的计算方法，1: PBE+PBE 2: PBE+HSE 3: HSE+HSE。

level 的参数类型为 **int**，默认值为 1，可选值: 1, 2, 3。此为可选参数。

level 的参数设置示例:

```
# 默认值:
level = 1

# level = 1表明原子位置优化采用PBE, 总能的计算也采用PBE。level必须为1,2或3

# 示例, 请自行更改
level = 2          # level = 2表明原子位置优化采用PBE, 总能的计算采用HSE
# level = 1/2/3
```

3.4.2. min_atom

min_atom 参数表示计算缺陷使用的超胞的最小原子数。

min_atom 的参数类型为 **int**，默认值为 64，此为可选参数。

min_atom 的参数设置示例:

```
# 默认值:
min_atom = 64

# num_r为refined cell中的原子数, 应存在扩胞倍数m使 min_atom <= m * num_r <= max_atom

# 示例, 请自行更改
min_atom = 96
```

3.4.3. max_atom

max_atom 参数表示计算缺陷使用的超胞的最大原子数。

max_atom 的参数类型为 **int**，默认值为 300，此为可选参数。

max_atom 的参数设置示例:

```
# 默认值:
max_atom = 300

# num_r为refined cell中的原子数, 应存在扩胞倍数m使 min_atom <= m * num_r <= max_atom

# 示例, 请自行更改
max_atom = 96
```

3.4.4. intrinsic

intrinsic 参数表示是否计算本征缺陷。

intrinsic 的参数类型为 **bool**，默认值为 T，此为可选参数。

intrinsic 的参数设置示例:

```
# 默认值:
intrinsic = T

# 示例, 请自行更改
intrinsic = F
```

3.4.5. vacancy

vacancy 参数表示是否计算本征空位缺陷。

vacancy 的参数类型为 **bool**，默认值为 T，此为可选参数。

vacancy 的参数设置示例:

```
# 默认值:  
vacancy = T  
  
# 示例, 请自行更改  
vacancy = F
```

3.4.6. antisite

antisite 参数表示是否计算本征反位缺陷。

antisite 的参数类型为 **bool**，默认值为 T，此为可选参数。

antisite 的参数设置示例:

```
# 默认值:  
antisite = T  
  
# 示例, 请自行更改  
antisite = F
```

3.4.7. interstitial

interstitial 参数表示是否计算本征间隙缺陷。

interstitial 的参数类型为 **bool**，默认值为 T，此为可选参数。

interstitial 的参数设置示例:

```
# 默认值:  
interstitial = T  
  
# 示例, 请自行更改  
interstitial = F
```

3.4.8. doping

doping 参数表示是否计算掺杂缺陷。

doping 的参数类型为 **bool**，默认值为 F，此为可选参数。

doping 的参数设置示例:

```
# 默认值:  
doping = F  
  
# 若需要计算掺杂缺陷, 设置 doping = T, 且必须同时设置 impurity 参数  
# doping 决定是否产生掺杂的赝势文件
```

(续下页)

(接上页)

```
# 示例, 请自行更改
doping = T
```

3.4.9. impurity

impurity 参数表示掺杂的元素名。

impurity 的参数类型为 **str** , 无默认值, 此为可选参数 (当 **doping = T** 时为必设参数)。

impurity 的参数设置示例:

```
# 默认值: 无默认值
impurity =

# 仅当 doping = T 时有效, impurity 设置的值必须为已发现的元素名

# 示例, 请自行更改
impurity = H
```

3.4.10. substitution_doping

substitution_doping 参数表示是否计算掺杂替位缺陷。

substitution_doping 的参数类型为 **bool** , 默认值为 **T** , 此为可选参数。

substitution_doping 的参数设置示例:

```
# 默认值:
substitution_doping = T

# 示例, 请自行更改
substitution_doping = F
```

3.4.11. interstitial_doping

interstitial_doping 参数表示是否计算掺杂间隙缺陷。

interstitial_doping 的参数类型为 **bool** , 默认值为 **T** , 此为可选参数。

interstitial_doping 的参数设置示例:

```
# 默认值:
interstitial_doping = T

# 示例, 请自行更改
interstitial_doping = F
```

3.4.12. num_inter

num_inter 参数表示产生间隙缺陷（本征或掺杂）的数量。

num_inter 的参数类型为 **int**，默认值为 6，此为可选参数。

num_inter 的参数设置示例：

```
# 默认值：
num_inter = 6

# num_inter越多，代表产生的间隙越多，会增加计算量

# 示例，请自行更改
num_inter = 10
```

3.4.13. inter_host_distance

inter_host_distance 参数表示产生间隙缺陷时，间隙原子与其他原子的最小距离。

inter_host_distance 的参数类型为 **float**，默认值为 1.6，此为可选参数。

inter_host_distance 的参数设置示例：

```
# 默认值：
inter_host_distance = 1.6

# inter_host_distance值越大，产生间隙缺陷速度越慢
# 示例，请自行更改
inter_host_distance = 1.4
```

备注：请谨慎设置此参数！由于间隙原子通过随机撒点产生，过大的 *inter_host_distance* 值可能会导致一直无法找到符合条件的间隙原子的位置，DASP-DEC 运行到此部分后无法正常继续运行。使用默认值产生间隙缺陷一般需要几分钟时间，产生时间随着此参数的增大而增大，若长时间（十多分钟）无响应，请重设此参数重新运行 DASP-DEC。

3.4.14. inter_inter_distance

inter_inter_distance 参数表示产生的两个不同间隙缺陷。

inter_inter_distance 的参数类型为 **float**，默认值为 0.1，此为可选参数。

inter_inter_distance 的参数设置示例：

```
# 默认值：
inter_inter_distance = 0.1

# inter_inter_distance值越大，产生间隙缺陷速度越慢
# 示例，请自行更改
inter_inter_distance = 0.2
```

备注：请谨慎设置此参数！由于间隙原子通过随机撒点产生，过大的 *inter_inter_distance* 值可能会导致一直无法找到符合条件的间隙原子的位置，DASP-DEC 运行到此部分后无法正常继续运行。使用默认值产生间隙

缺陷一般需要几分钟时间，产生时间随着此参数的增大而增大，若长时间（十多分钟）无响应，请重设此参数重新运行 DASP-DEC。

3.4.15. correction

correction 参数表示对带电缺陷的有限尺寸效应的修正。None 表示仅做静电势对齐，而不做镜像电荷修正。LZ 表示使用静电势对齐 +Lany-Zunger 镜像电荷修正方案¹。FNV 表示采用 FNV 修正方案（自动包括静电势对齐）²。

correction 的参数类型为 **str**，默认值为 None，可选值：None，LZ，FNV。此为可选参数。

correction 的参数设置示例：

```
# 默认值：
correction = None # 大写为 NONE 即可

# LZ 修正
correction = LZ/lz/Lz/lZ

# FNV 修正
correction = FNV/fnv/... # 大写为 FNV 修正即可
```

3.4.16. epsilon

epsilon 参数表示带电缺陷修正时所需的静态介电常数大小。

epsilon 的参数类型为 **float**，无默认值，此为可选参数，(**correction = LZ 或 FNV**) 时为必设参数

epsilon 的参数设置示例：

```
# 默认值：无默认值
epsilon =

# 示例，请自行更改
epsilon = 12.6
```

3.4.17. Eg_real

Eg_real 参数表示实验带隙值 (eV)，用于计算 HSE 的交换参数 AEXX。

Eg_real 的参数类型为 **int**，无默认值，此为可选参数。

Eg_real 的参数设置示例：

```
# 默认值：无默认值
Eg_real =

# 此参数仅当 level ≠ 1 时有效
# Eg_real > 0，若不知道实验带隙值，可以不设置，
```

(续下页)

¹ Stephan Lany and Alex Zunger. Assessment of correction methods for the band-gap problem and for finite-size effects in supercell defect calculations: case studies for zno and gaas. *Physical Review B*, 78(23):235104, 2008. doi:10.1103/PhysRevB.78.235104.

² Christoph Freysoldt, Jörg Neugebauer, and Chris G Van de Walle. Fully ab initio finite-size corrections for charged-defect supercell calculations. *Physical review letters*, 102(1):016402, 2009. doi:10.1103/PhysRevLett.102.016402.

(接上页)

```
# 程序会使用0.25的交换参数进行后续计算
# 示例，请自行更改
Eg_real = 5.6
```

3.4.18. distorted_defect

distorted_defect 参数表示想要产生畸变结构的缺陷名，必须与缺陷文件夹名相同（间隙缺陷除外）。间隙缺陷略有不同，例：N_i/random2 对应 N_i-2。

distorted_defect 的参数类型为 **list**，无默认值，此为可选参数，设置该参数表示要进行畸变结构计算

distorted_defect 的参数设置示例：

```
# 默认值：无默认值
distorted_defect =
# 示例，请自行更改
distorted_defect = Ga_N2 V_N1 N_i-2
```

3.4.19. distorted_number

distorted_number 参数表示每种缺陷结构，想要产生的畸变结构数目。

distorted_number 的参数类型为 **int**，默认值为 10，此为可选参数。

distorted_number 的参数设置示例：

```
# 默认值：10
distorted_number = 10
# 此参数仅当正确地设置distorted_defect参数时有效
# 示例，请自行更改
distorted_number = 6
```

3.5. DDC 相关参数

3.5.1. ddc_temperature

ddc_temperature 参数表示材料的生长温度和工作温度，因此必须设置两个数值。

ddc_temperature 的参数类型为 **list**，无默认值，此为 **必设参数**。

ddc_temperature 的参数设置示例：

```
# 默认值：无默认值
ddc_temperature =
# 表示材料的生长温度为1000 K，而工作温度（测量温度）为300 K
```

(续下页)

(接上页)

```
ddc_temperature = 1000 300
# ddc_temperature = 1300 330
```

3.5.2. ddc_mass

ddc_mass 参数表示材料的电子有效质量和空穴有效质量，填入前应该手动计算载流子有效质量在 *xyz* 三个方向的几何平均值。

ddc_mass 的参数类型为 **list**，无默认值，此为 **必设参数**。

ddc_mass 的参数设置示例:

```
# 默认值：无默认值
ddc_mass =

# 表示材料的电子有效质量为 0.1m_0，空穴有效质量为 0.9m_0
ddc_mass = 0.1 0.9
```

3.5.3. ddc_path

ddc_path 参数表示 DDC 计算的化学势路径，序号与 *dasp.in* 中的化学势一致，须设置两个数值。

ddc_path 的参数类型为 **list**，默认值为 **1 2**，即默认计算 *dasp.in* 中第一个化学势 (*p1*) 到第二个化学势 (*p2*) 路径的缺陷浓度，为可选参数。

ddc_path 的参数设置示例:

```
# 默认值：
ddc_path = 1 2

# 表示从 dasp.in 中第 4 个化学势到第 2 个化学势的路径上，缺陷浓度的变化
ddc_path = 4 2
```

3.6. CDC 相关参数

CDC 模块会读取上文已经提及的 *level*、*epsilon*、*vasp_path_cdc*、*ddc_mass* 四个参数以及下述七个参数。

3.6.1. cdc_defect

cdc_defect 参数指定需要该模块计算的缺陷。

cdc_defect 的参数类型为 **str**，无默认值，此为 **必设参数**。

cdc_defect 的参数设置示例:

```
# 默认值：无默认值
cdc_defect =

# 表示计算 Cu_Zn1 缺陷的性质
cdc_defect = Cu_Zn1
```

备注：本参数指定的缺陷名称应与 `dec` 目录中该缺陷的目录名称一致。

备注：当前仅支持计算 `dec` 目录中指定缺陷处于 “`initialstructure`” 情况下的性质

3.6.2. `cdc_job`

`cdc_job` 参数表示该模块需要做哪种计算。`radiative_rate` 表示计算缺陷的辐射俘获系数；`pl` 表示计算缺陷的光致发光谱；`nonrad_rate` 表示计算缺陷的非辐射俘获系数。

`cdc_job` 的参数类型为 `str`，无默认值，可选值：`radiative_rate`，`pl`，`nonrad_rate`。此为 **必设参数**。

`cdc_job` 的参数设置示例：

```
# 默认值：无默认值
cdc_job =

# 表示计算缺陷的辐射俘获系数
cdc_job = radiative_rate

# 表示计算缺陷的光致发光谱
cdc_job = pl
```

3.6.3. `cdc_temperature`

`cdc_temperature` 参数指定 CDC 模块计算缺陷性质时材料所处温度。

`cdc_temperature` 的参数类型为 `float`，无默认值，此为 **必设参数**。

`cdc_temperature` 的参数设置示例：

```
# 默认值：无默认值
cdc_temperature =

# 表示计算材料在温度为 300 K 下的缺陷性质
cdc_temperature = 300
```

3.6.4. `cdc_charge`

`cdc_charge` 参数表示载流子跃迁前后缺陷态的电荷量。

`cdc_charge` 的参数类型为 `list`，无默认值，此为 **必设参数**。

`cdc_charge` 的参数设置示例：

```
# 默认值：无默认值
cdc_charge =

#_
↪表示一个空穴跃迁至缺陷态，而缺陷的初态为中性态，电荷量为 0；末态为正一价，电荷量为 +q。
cdc_charge = 0 1
```

(续下页)

(接上页)

```
# 表示一个电子跃迁至缺陷态，而缺陷的初态为负一价，电荷量为 $-q$ ；末态为正二价，电荷量为 $-2q$ 。
cdc_charge = -1 -2
```

3.6.5. cdc_band

cdc_band 参数表示载流子在跃迁前后所处的能带编号。若是空穴跃迁，则缺陷前后空穴分别位于价带顶与缺陷态上；若是电子跃迁，则缺陷前后电子分别位于导带底与缺陷态上

cdc_band 的参数类型为 **list**，无默认值，此为 **必设参数**。

cdc_band 的参数设置示例:

```
# 默认值：
cdc_band =

# 这是空穴载流子跃迁，跃迁前在第864条能带，即价带顶；跃迁后在第865条能带，即缺陷态。
cdc_band = 864 865

# 这是电子载流子跃迁，跃迁前在第866条能带，即导带底；跃迁后在第865条能带，即缺陷态。
cdc_band = 866 865
```

备注：若 *cdc_band* 对应电子跃迁，*cdc_charge* 也该对应电子跃迁；空穴跃迁情况同理。

3.6.6. spin_channel

spin_channel 参数表示跃迁载流子的自旋。1 对应自旋向上或无自旋极化情况；2 对应自旋向下。

spin_channel 的参数类型为 **int**，无默认值，可选值：1，2。此为 **必设参数**。

spin_channel 的参数设置示例:

```
# 默认值：无默认值
spin_channel =

# 表示自旋向上或无自旋极化情况
spin_channel = 1

# 表示自旋向下
spin_channel = 2
```

3.6.7. refractive_index

refractive_index 参数表示材料的折射率。

refractive_index 的参数类型为 **float**，无默认值，此为 **必设参数**。

refractive_index 的参数设置示例:

```
# 默认值：无默认值
refractive_index =

# 表示材料的折射率为2.38
refractive_index = 2.38
```

3.6.8. dQ_range

dQ_range 参数表示位形图中拟合势能面曲线的数据范围。具体的数字代表初态和末态结构之差 (ΔQ , 一维振动方向) 的比例；例如, 3 表示沿着该方向的正方向的 $30\% \Delta Q$ 。用于可以自定义范围和精度。

dQ_range 的参数类型为 **int**，默认值是：-5 -4 -3 -2 -1 0 1 2 3 4 5，即势能面曲线左右取值范围 $[-50\% \Delta Q, 50\% \Delta Q]$ ，此为 **可选参数**。

dQ_range 的参数设置示例：

```
# 默认值：
dQ_range = -5 -4 -3 -2 -1 0 1 2 3 4 5

# 取较大的范围，以下表示左右取值范围是  $[-80\% \Delta Q, 80\% \Delta Q]$ 。
dQ_range = -8 -7 -6 -5 -4 -3 -2 -1 0 1 2 3 4 5 6 7 8

# 取更大的范围，更大的精度，且左右不对称，取点不均匀。以下表示左右取值范围是  $[-200\% \Delta Q,$ 
 $\rightarrow 40\% \Delta Q]$ 。
dQ_range = -20 -14 -10 -8 -6 -4 -2 0 2 4
```

备注：用户可以任意更改势能面的拟合范围。若执行完一次 CDC 计算后，发现位形图的拟合不理想，可以更改 *dQ_range*，重新计算 CDC，程序会补算相应的数据。

3.6.9. fitting_method

fitting_method 参数表示势能面曲线的拟合方法。可采用二次函数模型（表示简谐振动），参数为 **parabolic**；或样条曲线插值（描述非简谐振动），参数为 **spline**。

fitting_method 的参数类型为 **str**，默认值是：**parabolic**，可选值：parabolic, spline。此为 **可选参数**。

fitting_method 的参数设置示例：

```
# 默认值：
fitting_method = parabolic

# 采用非简谐模型：
fitting_method = spline
```

3.6.10. gaussian_smearing

gaussian_smearing 参数表示采用高斯函数的展宽因子，单位是 eV ，此参数将决定不同振动态之间的耦合强度。

gaussian_smearing 的参数类型为 **float**，用户一般情况下无需设置，默认值是末态振动能量 的 0.75 倍，此为 **可选参数**。

gaussian_smearing 的参数设置示例：

```
# 用户自定义，以下设置表示展宽为 0.012 eV。  
gaussian_smearing = 0.012
```

3.6.11. el_ph

el_ph 参数表示电声耦合强度，单位是： $eV/(amu^{1/2} \text{ \AA})$ 。

el_ph 的参数类型为 **float**，用户一般情况下无需设置，此为 **可选参数**。默认 CDC 将自动采用 PAW 进行电声耦合常数的计算，若用户设置此参数，CDC 将不会进行电声耦合的计算。

el_ph 的参数设置示例：

```
# 用户自定义，以下设置表示电声耦合的数值为 0.0089 eV/(amu^{1/2} \AA)。  
el_ph =0.0089 eV/(amu^{1/2} \AA)
```

4. 输出文件介绍

4.1. PREPARE 模块的输出文件

PREPARE 模块的输出全部在 dec 目录下，以下为 PREPARE 模块的目录树：

```
dec
├── 1prepare.out
├── dasp.in
├── madelung
│   ├── INCAR
│   ├── KPOINTS
│   └── ...
├── AEXX
│   ├── 0.25
│   │   ├── static
│   │   │   ├── INCAR
│   │   │   ├── KPOINTS
│   │   │   └── ...
│   └── 0.3
│       ├── static
│       └── ...
├── relax
└── ...
```

4.1.1. INCAR

此文件为 VASP 的输入文件。本模块输出的该类文件包括 `INCAR-relax` (缺陷原子位置优化的 INCAR)、`INCAR-static` (缺陷静态计算的 INCAR)。

4.1.2. POSCAR

此文件为 VASP 的输入文件。本模块输出的该类文件包括 `POSCAR` (用户提供的 POSCAR)、`POSCAR_refined` (对应的 refined 晶胞的 POSCAR)、`POSCAR_nearlycube` (接近正方体超胞的 POSCAR)、`POSCAR_final` (原子位置优化后的超胞 POSCAR)。

4.1.3. KPOINTS

此文件为 VASP 的输入文件。本模块输出的该类文件为 `KPOINTS`。注意: DASP 总是产生 Gamma-only 的 `KPOINTS` 文件。请勿手动替换多 k 点的 `KPOINTS` 文件。

4.1.4. POTCAR

此文件为 VASP 的输入文件。本模块输出的该类文件包括 `POTCAR` (本征缺陷所用的 POTCAR)、`POTCAR_X` (掺杂 X 元素的 POTCAR)。

4.1.5. 任务脚本文件

此文件为提交作业任务所要用的脚本文件, 用于提交 DFT 计算作业。

4.1.6. 马德隆常数计算目录

PREPARE 模块会在 `dec` 目录下创建 `madelung` 目录进行马德隆常数计算, 并且输出到 `dasp.in` 中, 将 `madelung` 参数值设为计算所得的马德隆常数。

4.1.7. HSE 交换参数计算目录

若 `level=2` 或 `3`, 并且设置了 `Eg_real` 参数, 本模块会在 `dec` 目录下创建 `AEXX` 目录进行交换参数计算, 并在对应的 `INCAR` 中设置。

4.1.8. 超胞原子位置优化计算目录

无论 `level` 如何设置, PREPARE 模块总会在 `relax` 目录下进行超胞原子位置的优化。

4.1.9. 1prepare.out

1prepare.out 文件中, 包含模块运行的所有细节, 以及各种运行结果及其报错, 可以根据此文件查询该模块的运行状况。

4.2. TSC 模块的输出文件

TSC 模块的输出全部在 tsc 目录下, 以下为 TSC 模块的目录树:

```
tsc
├── 2tsc.out
├── dasp.in
├── materials_info.yaml
├── materials_info_recalc.yaml
├── pure_phase_energy.yaml
├── key_phases_info_recalc.yaml
├── 目标化合物
│   ├── relaxation1
│   │   └── INCAR ...
│   ├── relaxation2
│   │   └── INCAR ...
│   ├── static
│   │   └── INCAR ...
│   ├── static_recalc
│   │   └── INCAR ...
├── 杂相1
│   └── static_recalc
│       └── INCAR ...
├── 杂相2
│   └── static_recalc
│       └── INCAR ...
```

4.2.1. materials_info.yaml

materials_info.yaml 为 TSC 模块执行第一次计算与分析时的输出文件。文件保存着目标化合物的热力学稳定性分析结果, 具体包含以下信息:

- FE: 目标化合物的形成能 (eV/per atom)。
- TE: 目标化合物的总能 (eV/per atom)。
- TS: 目标化合物的热稳定性 (True/False)。
- chemical_potentials: 目标化合物各元素的化学势范围。
 - <元素名称>;
 - <元素化学势的最大值 (eV)>;
 - <元素化学势的最小值 (eV)>;
- decomp: 目标化合物最可能的分解路径。
 - <各分解物名称>
- direct: 目标化合物的带隙为直接带隙 (Direct) 或间接带隙 (Indirect)。

- `e_above_hull` : 目标化合物的能量与同成分下平衡相能量的差, 即 Energy above hull (eV/per atom)。目标化合物不稳定时为正值, 否则为负值。
- `gap` : 目标化合物的带隙大小 (eV)。
- `hull_points` : 目标化合物的稳定区域各边界点处各元素的化学势取值。
- < 各元素名称 >;
- < p1 点处各元素化学势 (eV) >;
- < p2 点处各元素化学势 (eV) >;
- ...
- `hull_points_2d` : 二维稳定区域相图中稳定区域边界点处各元素的化学势取值。
- < 各元素名称 >;
- < p1 点处各元素化学势 (eV) >;
- < p2 点处各元素化学势 (eV) >;
- ...
- `key_phases` : 影响目标化合物稳定性的关键杂相。
- < 各关键杂相名称 >
- `XX_doped_key_phases`: 本模块用于计算掺杂元素化学势大小的关键杂相。
- < 各关键杂相名称 >
- `key_phases_2d` : 二维稳定区域相图中影响目标化合物稳定性的关键杂相。
- < 各关键杂相名称 >
- `secondary_phases` : 分析目标化合物稳定性过程中考虑到的所有杂相。
 - < 杂相名称 >
 - < 杂相总能 (eV/per atom) >
 - < 杂相形成能 (eV/per atom) >

4.2.2. materials_info_recalc.yaml

`materials_info_recalc.yaml` 为 TSC 模块执行第二次计算与分析时的输出文件。该文件结构与 `materials_info.yaml` 相同。

4.2.3. pure_phase_energy.yaml

`pure_phase_energy.yaml` 为 TSC 模块执行第一次计算与分析时的中间输出文件, 记录了第一次计算与分析过程中, 该模块从 Materials Project 数据库中提取的或本模块提供的相关单质相的信息。

- < 单质相名称 >
 - TE : 该单质相的总能 (eV/per atom)。
 - cif : 该单质相的结构。
 - id : 该单质相在 Materials Project 数据库中的 id。
 - space group : 该单质相的空间群信息。

对于 H2, O2, N2, F2, Cl2, Br2 这几种单质相, 由于采用该模块提供的结构与能量数据, 因此 `id = 0`, `space group = null`, `cif = null`。

4.2.4. key_phases_info_recalc.yaml

`key_phases_info_recalc.yaml` 为 TSC 模块执行第二次计算与分析时的中间输出文件, 记录了第二次计算与分析过程中涉及的关键杂相的信息。

- < 杂相名称 >
 - TE: 杂相的总能 (eV/per atom)。
 - direct: 杂相的带隙为直接带隙 (Direct) 或间接带隙 (Indirect)。
 - gap: 杂相的带隙大小 (eV)。

4.2.5. stable_2d.out

`stable_2d.out` 为 TSC 模块第一阶段分析时的输出文件, 位于目录 `tsc/2d-figures/`, 记录了二维稳定区域各边界点处的元素化学势取值。同时对于三元及以上的体系, 程序会输出相应的 `png` 格式的二维稳定区域图像, 对应第一阶段的分析结果。具体内容可参考案例说明中所示, 格式如下。

```
<元素名> <元素名> <元素名>
-----
<化学势> <化学势> <化学势>
<化学势> <化学势> <化学势>
<化学势> <化学势> <化学势>
<化学势> <化学势> <化学势>
```

4.2.6. stable_recalc_2d.out

`stable_recalc_2d.out` 为 TSC 模块第二阶段分析时的输出文件, 位于目录 `tsc/2d-figures/`, 记录了二维稳定区域各边界点处的元素化学势取值。具体内容可参考案例说明中所示, 格式与 `stable_2d.out` 相同。同时对于三元及以上的体系, 程序会输出相应的 `png` 格式的二维稳定区域图像, 对应第二阶段的分析结果。

4.2.7. stable.out

`stable.out` 为 TSC 模块第一阶段分析时的输出文件, 位于目录 `tsc/3d-figures/`, 记录了三维稳定区域各边界点处的元素化学势取值。具体内容可参考案例说明中所示, 具体格式如下。

```
<元素名> <元素名> <元素名>
-----
<化学势> <化学势> <化学势>
<化学势> <化学势> <化学势>
<化学势> <化学势> <化学势>
<化学势> <化学势> <化学势>
```

4.2.8. stable_recalc.out

stable_recalc_2d.out 为 TSC 模块第二阶段分析时的输出文件，位于目录 tsc/3d-figures/，记录了三维稳定区域各边界点处的元素化学势取值。具体内容可参考案例说明中所示，格式与 stable.out 相同。

4.2.9. ori_data_MP

目录 ori_data_MP 中保留了 TSC 模块第一阶段分析的详细输出文件，包括保存所有杂相结构文件的子目录 all_cif\，从 Materials Project 数据库中获取的数据文件 DataRecord_XX.pkl 以供本模块调取使用，以及相应的子目录 XX\。子目录 XX\ 名称通常由目标化合物名称（及掺杂元素名称）构成，其中保留了相应情况下的杂项结构文件与分析数据。

4.2.10. 2tsc.out

2tsc.out 为 TSC 模块执行期间的日志文件，内容包括当前模块计算与分析的进度，以及可能出现的报错信息。具体的输出内容可参考案例说明中所示。

4.3. DEC 模块的输出文件

DEC 模块的输出全部在 dec 目录下，以下为 DEC 模块的目录树：

```
dec
├── 3dec.out
├── dasp.in
├── Formation_Energy_Intrinsic_Defect
│   ├── p1.dat
│   ├── p2.dat
│   ├── p1.png
│   └── p2.png
├── Transition_Level_Intrinsic_Defect
│   ├── t1.dat
│   └── t1.png
├── 缺陷1
├── 缺陷2
├── 缺陷3
└── ...
```

4.3.1. Formation_Energy_(Intrinsic_Defect)

此目录包含本征或掺杂（以文件夹名字为准）缺陷的形成能随费米能级变化的图。包括.dat 格式的原始数据 p1.dat, p2.dat, ... 和 png 格式的图像 p1.png, p2.png, ...。对于.dat 格式的文件，用户可以通过 origin 打开并编辑，自行画图。

4.3.2. Transition_Level_(Intrinsic_Defect)

此目录包含本征或掺杂（以文件夹名字为准）缺陷的转变能级的图。包括.dat 格式的原始数据 t1.dat 和 png 格式的图像 t1.png。对于.dat 格式的文件，用户可以通过 `origin` 打开并编辑，自行画图。

4.3.3. 3dec.out

3dec.out 文件中，包含 DEC 模块运行的所有细节，以及各种运行结果及其报错，可以根据此文件查询该模块的运行状况。具体的输出内容可参考案例说明中所示。

4.4. DDC 模块的输出文件

DDC 模块的输出全部在 ddc 目录下，以下为 DDC 模块的目录树：

```
ddc
├── 4ddc.out
├── DefectParams.txt
├── Fermi.dat
├── Carrier.dat
└── Defect_charge.dat
```

4.4.1. DefectParams.txt

DefectParams.txt 包含了 DDC 计算所需的输入参数，包括：**缺陷名**，**Nsites**，**简并因子**，**转变能级**，**中性缺陷形成能**。以 ZnGeP2 缺陷为例，在运行本模块之后 DefectParams.txt：

```
1000 300
0.360000 0.190000
2.067143
P_Zn1 1.245078e+22 2 1.0959 1 0.7854 2 0.602 1 0.3478 2 1.3758 1 1.8193 2 1.8431 1 2.
↪0373 2 3.993075 2.591475
Zn_P1 2.490156e+22 2 0.9803 1 0.4186 2 0.1979 1 x x 1.3004 1 1.6611 2 1.8974 1 2.0551↪
↪2 2.013776 3.415376
Ge_P1 2.490156e+22 2 0.017 1 x x x x x 0.6089 1 1.4605 2 1.7595 1 x x 1.214661 1.
↪681861
P_Ge1 1.245078e+22 2 1.5928 1 0.6776 2 0.3533 1 x x 1.8788 1 2.0787 2 x x x x 2.
↪242467 1.775267
...
...
```

逐行解释如下：

```
# 生长温度为1000 K，工作温度为300 K，读取自dasp.in文件
1000 300
```

```
# 电子的有效质量为0.36m_0，空穴的有效质量为0.19m_0，读取自dasp.in文件
0.360000 0.190000
```

```
# 超胞的带隙值，读取自dec/Intrinsic_Defect/host/EIGENVAL，或dec/Doping_XX/host/
↪EIGENVAL
2.067143
```

```
# 从左到右依次为：缺陷名，Nsites，q=0简并因子，(0/+)能级，q=+1简并因子，(0/
→2+)能级，q=+2简并因子，(0/3+)能级，q=+3简并因子，(0/4+)能级，q=+4简并因子，(0/-
→)能级，q=-1简并因子，(0/2-)能级，q=-2简并因子，(0/3-)能级，q=-3简并因子，(0/4-
→)能级，q=-4简并因子，形成能1，形成能2
# 形成能1，形成能2分别对应于化学势位于(dasp.in中)p1和p2处，该中性缺陷的形成能。
# 从第四行起，每行一共有存在21项字符串，所有数据皆读取自dec目录下各缺陷的计算输出
P_Zn1 1.245078e+22 2 1.0959 1 0.7854 2 0.602 1 0.3478 2 1.3758 1 1.8193 2 1.8431 1 2.
→0373 2 3.993075 2.591475
```

```
# 与上一行顺序一致，一共存在21项字符串
#_
→若某一价态不存在，该价态的转变能级和简并因子将用x表示。例如本行中q=+4不存在，因此其(0/
→4+)能级，q=+4简并因子皆输出为x
Zn_P1 2.490156e+22 2 0.9803 1 0.4186 2 0.1979 1 x x 1.3004 1 1.6611 2 1.8974 1 2.0551_
→2 2.013776 3.415376
```

```
# 类似地，本行中q=+2 q=+3 q=+4 q=-4不存在，因此它们的转变能级和简并因子皆输出为x
Ge_P1 2.490156e+22 2 0.017 1 x x x x x 0.6089 1 1.4605 2 1.7595 1 x x 1.214661 1.
→681861
```

```
# 类似地，本行中q=+4 q=-3 q=-4不存在，因此它们的转变能级和简并因子皆输出为x
P_Ge1 1.245078e+22 2 1.5928 1 0.6776 2 0.3533 1 x x 1.8788 1 2.0787 2 x x x x 2.
→242467 1.775267
```

备注： 本模块可独立于 DASP-TSC 和 DASP-DEC 单独使用，即用户只需按本节说明的格式准备 Defect-Params.txt，DASP 即可将其视为输入文件，并执行计算。缺陷态简并因子并不会影响结果的数量级，因此若不确定其数值，可设为 1。

4.4.2. Fermi.dat

Fermi.dat 的输出有两列。第一列为从 (dasp.in 中化学势) p1 到 p2，其化学势的线性变化；第二列为对应化学势处体系的费米能级。其中 $EF=0$ 表示费米能级位于 VBM。

4.4.3. Carrier.dat

Carrier.dat 的输出有三列。第一列为从 (dasp.in 中化学势) p1 到 p2，其化学势的线性变化；第二、三列分别为对应化学势处体系的 (自由) 电子、空穴载流子浓度。

4.4.4. Defect_charge.dat

Defect_charge.dat 的输出有多列。第一列为从 (dasp.in 中化学势) p1 到 p2，其化学势的线性变化；从第二列起，每列为各价态的缺陷在对应化学势处的浓度。

4.4.5. 4ddc.out

4ddc.out 文件中，包含 DDC 模块运行的所有细节，以及各种运行结果及其报错，可以根据此文件查询该模块的运行状况。具体的输出内容可参考案例说明中所示。

4.5. CDC 模块的输出文件

CDC 模块的输出全部在 cdc 目录下，以下为 CDC 模块的目录树：

```

cdc
├── 5cdc.out
├── dasp.in
├── pl_calc.list
├── POSCAR
├── 指定缺陷
│   └── Radiate_calc
│       └── 指定缺陷初末态
│           ├── final_state
│           ├── initial_state
│           ├── intermediate_state
│           ├── pl.out
│           ├── rad_rate.out
│           ├── lineshape.dat
│           ├── lineshape.png
│           └── ccdiagram.png
└── ...

```

4.5.1. 5cdc.out

5cdc.out 文件中，包含 CDC 模块运行的所有细节，以及各种运行结果及其报错，可以根据此文件查询该模块的运行状况。具体的输出内容可参考案例说明中所示。

4.5.2. lineshape.dat & lineshape.png

lineshape.dat 文件是 PL 谱计算完成后输出的原始数据，而 lineshape.png 文件是根据 lineshape.dat 绘制的 PL 图像。具体的输出内容可参考案例说明中所示。

4.5.3. ccdiagram.png

ccdiagram.png 文件是该缺陷初态与末态的位形坐标图（configuration coordinate diagram）。具体的输出内容可参考案例说明中所示。

4.5.4. pl.out

pl.out 文件是当前 PL 谱计算完成后的 5cdc.out 文件备份。

4.5.5. rad_rate.out

rad_rate.out 文件是当前辐射俘获系数计算完成后的 5cdc.out 文件备份。

4.5.6. el_ph_calc.list

el_ph_calc.list 文件记录了用于计算电声耦合常数的不同 Q 的计算路径。

4.5.7. nonrad_calc.list

nonrad_calc.list 文件记录了用于计算非辐射俘获系数的不同 Q 的计算路径。

4.5.8. overlap.dat

overlap.dat 文件输出了初态与末态的单粒子波函数之间的重叠积分随 Q 的变化。

4.5.9. eigenvalue_i.dat

eigenvalue_i.dat 文件输出了初态时声子波函数的本征值。

4.5.10. eigenvalue_f.dat

eigenvalue_f.dat 文件输出了末态时声子波函数的本征值。

4.5.11. wavefunction_i.dat

wavefunction_i.dat 文件输出了初态的声子波函数。

4.5.12. wavefunction_f.dat

wavefunction_f.dat 文件输出了末态的声子波函数。

4.5.13. nonrad_rate.out

nonrad_rate.out 文件是当前非辐射俘获系数计算完成后的 5cdc.out 文件备份。

4.5.14. nonradiative_rate.dat & coefficient.png

nonradiative_rate.dat 文件输出了载流子的非辐射俘获系数和俘获截面随温度变化的原始数据, coefficient.png 文件是根据 nonradiative_rate.dat 绘制的载流子非辐射俘获系数随温度的变化关系。具体的输出内容可参考案例说明中所示。

5.1. CdTe 的本征缺陷计算

CdTe 是一类二元的光伏半导体，具有 1.45 eV 的直接带隙。根据 Shockley-Queisser 理论，其理论的光电转换效率值可接近 30%。然而，由于点缺陷，特别是复合中心缺陷的存在，可引起光生载流子通过缺陷能级复合，减少了载流子寿命。同时，带电缺陷可以产生载流子，从而引起费米能级的变化，改变 CdTe 的导电性。因此，有必要对 CdTe 在不同生长条件下的缺陷性质进行充分的计算。

以下开始为使用 DASP 软件包计算 CdTe 本征点缺陷的实例：

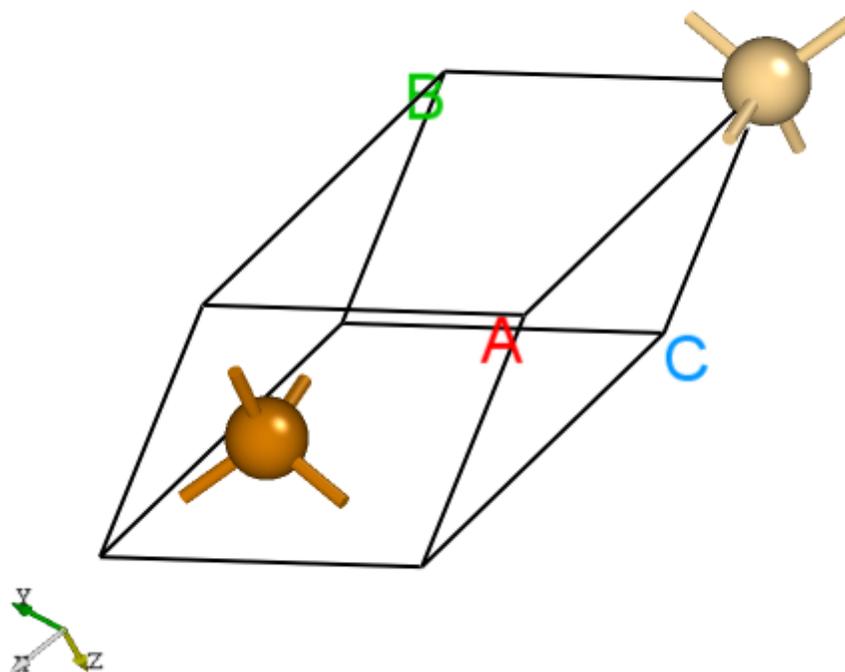
5.1.1. 准备计算 PREPARE

5.1.1.1. 准备 POSCAR 与 dasp.in

从 Materials Project 数据库中找到 CdTe 原胞的 POSCAR 结构，显示如下：

```
Cd1 Te1
1.0
4.68744446869      0.0000000000      0.0000000000
2.3437223434      4.0594461777      0.0000000000
2.3437223434      1.3531487259      3.8272825601
Cd   Te
1    1
Direct
0.000000000      0.000000000      0.000000000
0.750000000      0.750000000      0.750000000
```

将其拖入晶体可视化软件，如图 1 所示。



CdTe 的原胞结构。

使用 VASP 优化其晶格常数，或修改其晶格常数从而匹配实验值。此步骤需用户手动完成。

在 `dasp.in` 中写入必要参数

```
##### Job Scheduling #####
cluster = SLURM      # (job scheduling system)
node_number = 2     # (number of node)
core_per_node = 52  # (core per node)
queue = batch       # (name of queue/partition)
max_time = 24:00:00 # (maximum time for a single DFT calculation)
vasp_path_dec = /opt/vasp.5.4.4/bin/vasp_gam # (path of VASP)
vasp_path_tsc = /opt/vasp.5.4.4/bin/vasp_std
job_name = submit_job # (name of script)
potcar_path = /opt/POT/potpaw_PBE # (path of pseudopotentials)
max_job = 5

##### TSC Module #####
database_api = ***** # (str-list type)

##### DEC Module #####
level = 2 # (level=1: PBE+PBE; level=2: PBE+HSE; level=3: HSE+HSE)
min_atom = 190
```

(续下页)

(接上页)

```

max_atom = 240
intrinsic = T # (default: T)
correction = FNV # (default: none)
epsilon = 10.3
Eg_real = 1.45 # (experimental band gap)

##### DDC Module #####
ddc_temperature = 1000 300
ddc_mass = 0.09 0.84

```

接下来将对 `dasp.in` 中所有列出的参数进行说明。

```

cluster = SLURM
# 表示使用集群的队列系统为 SLURM

```

```

node_number = 2
# 对于每个单独的计算，使用2个节点

```

```

core_per_node = 52
# 对于每个节点，使用52个核。因此对于每个单独的计算，总共使用2*52=104核

```

```

queue = batch
# 使用名为 "batch" 的队列进行计算。因此，在设置dasp.in参数之前，需要确认超算/
→ 集群上的队列名、节点、核数

```

```

max_time = 24:00:00 # (maximum time for a single DFT calculation)
# 每个单独的计算所允许的最大时间为24小时，可任意设置。

```

```

vasp_path_dec = /opt/vasp.5.4.4/bin/vasp_gam # (path of VASP)
vasp_path_tsc = /opt/vasp.5.4.4/bin/vasp_std
# 对于TSC的计算，采用std版的VASP。对于DEC的单k点计算，采用gam版的VASP。

```

```

job_name = submit_job # (name of script)
# 提交任务的脚本，命名为 "submit_job"，可任意设置。

```

```

potcar_path = /opt/POT/potpaw_PBE # (path of pseudopotentials)
# POTCAR的路径

```

```

max_job = 5
# 允许同时在跑的任务最大数

```

```

database_api = ***** # (str-list type)
# 用于访问Materials Project数据库

```

```

level = 2 # (level=1: PBE+PBE; level=2: PBE+HSE; level=3: HSE+HSE)
# 对于超胞，使用PBE优化其原子位置，使用HSE计算其总能

```

```

min_atom = 190
max_atom = 240
# 我们希望生成的超胞大小在190-240个原子之间，且尽量使a=b=c, a1b1c1

```

```
intrinsic = T # (default: T)
# 产生本征缺陷, V_Cd V_Te Cd_Te Te_Cd Cd_i Te_i
```

```
correction = FNV # (default: none)
# 带电缺陷的修正方案采用FNV修正
```

```
epsilon = 10.3
# CdTe的介电常数为10.3
```

```
Eg_real = 1.45 # (experimental band gap)
# CdTe的实验带隙值约为1.45 eV
↳ eV, DASP将根据此数据调整AEXX参数, 从而使得无缺陷超胞的带隙值等于1.45 eV
```

```
ddc_temperature = 1000 300
# 设置生长温度为1000 K, 工作温度为300 K
```

```
ddc_mass = 0.09 0.84
# 设置电子有效质量为0.09, 空穴有效质量为0.84
```

5.1.1.2. 使用 DASP 产生必要输入文件

新建目录 CdTe, 在./CdTe/目录内同时准备好以上的 POSCAR 文件与 dasp.in 文件, 执行 `dasp 1`, 即可启动 PREPARE 模块, 此后无需额外操作。DASP 会输出 `1prepare.out` 文件记录程序的运行日志。

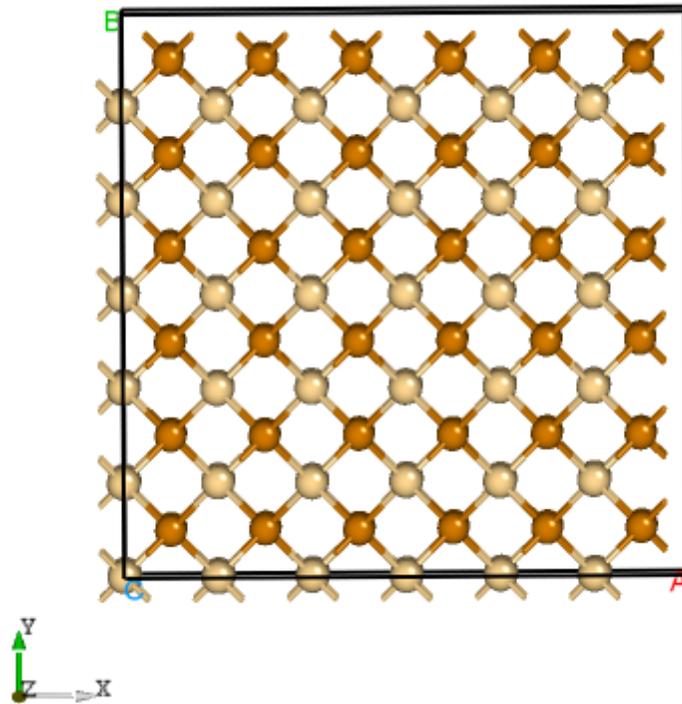
5.1.1.3. PREPARE 模块运行流程

产生超胞:

首先程序将根据 `min_atom=190` 和 `max_atom=240` 的参数, 自动寻找最优的扩胞方案 (即尽量使 `a=b=c` 且 `a⊥b⊥c`), 并给出超胞的 POSCAR 文件。以下为 CdTe 原胞扩成的超胞 `POSCAR_nearlycube`:

```
Cubic_cell
1.0
19.8871435472 0.0000000000 0.0000000000
0.0000000000 19.8871435472 0.0000000000
0.0000000000 0.0000000000 19.8871435472
Cd Te
108 108
Direct
0.0000000000 0.0000000000 0.0000000000
0.8333333333 1.0000000000 0.1666666666
0.8333333333 0.1666666666 1.0000000000
0.6666666666 0.1666666666 0.1666666666
...
```

通过可视化软件, 我们可以看到: 给出的 CdTe 原胞晶轴的夹角是较小的, 但是经过 DASP 生成的超胞是三边垂直的。



CdTe 的超胞结构。

马德隆常数计算：

随后程序将根据产生的超胞文件，执行马德隆常数的计算，用来描述点电荷与均匀背景电荷的库伦相互作用。（用于 Lany-Zunger 修正）

以上两步计算完成，可观察 1prepare.out 的输出如下：

```
##### Prepare Files module start #####
Read the structure file POSCAR you provided
Get the refined cell POSCAR_refined from POSCAR
Generate the nearlycube cell POSCAR_nearlycube from POSCAR
Generate job script through dasp.in parameters
Generate single-point KPOINTS
Generate pseudopotential file POTCAR through potcar_dir you set
Generate commonly used vasp input file INCAR
Start the madelung constant calculation
Generate the madelung calculation directory
Generate madelung calculation POSCAR
Generate madelung calculation POTCAR
Generate madelung calculation INCAR
Generate madelung calculation KPOINTS
Generate madelung calculation job script
Job 103.host5 submitted: /home/test/CdTe/dec/madelung/static
```

(续下页)

(接上页)

```
Succeed job 103.host5: /home/test/CdTe/dec/madelung/static
The madelung constant calculation completed
The madelung constant = 2.837
```

HSE 交换参数计算:

程序将根据产生的超胞文件, 先做 $AEXX=0.25$ 和 $AEXX=0.3$ 的 *HSE* 静态计算, 从而根据斜率确定匹配 $E_{g_real} = 1.45$ 的 *AEXX* 值。因此, 待计算完成后, 可见 `CdTe/dec/AEXX/` 目录内如下:

```
cd ./dec/AEXX
ls
0.25  0.25880073638027207  0.3  AEXX.list
```

这表明当 $AEXX = 0.26$ (保留两位小数) 时, *CdTe* 超胞的带隙值为 1.45 eV, 将参数写入 *INCAR*。同时从 `1prepare.out` 可以看到如下日志:

```
Start the HSE parameter AEXX calculation
Job 107.host5 submitted: /home/test/CdTe/dec/AEXX/0.25/static
Job 108.host5 submitted: /home/test/CdTe/dec/AEXX/0.3/static
Succeed job 107.host5: /home/test/CdTe/dec/AEXX/0.25/static
Succeed job 108.host5: /home/test/CdTe/dec/AEXX/0.3/static
Job 108.host5 submitted: /home/test/CdTe/dec/AEXX/0.25880073638027207/static
Succeed job 108.host5: /home/test/CdTe/dec/AEXX/0.25880073638027207/static
The HSE parameter AEXX calculation completed
The HSE parameter AEXX = 0.26
level = 2: Generate PBE relax vasp input file INCAR-relax
level = 2: Generate HSE static vasp input file INCAR-static
```

host 超胞原子位置的优化:

PREPARE 模块的最后一步将根据 $level=2$ (即 *PBE* 优化) 优化超胞内所有的原子位置。优化后的文件, 可见 `CdTe/dec/relax` 目录下的 `POSCAR_final`。同时也可以从 `1prepare.out` 看到 *DASP* 运行结束的标志, 并告诉我们下一步需要做 *TSC* 模块的计算。

```
Start the POSCAR_nearlycube relax calculation
Generate the POSCAR_nearlycube relax directory
Job 109.host5 submitted: /home/test/CdTe/dec/relax
Succeed job 109.host5: /home/test/CdTe/dec/relax
The POSCAR_nearlycube relax calculation completed
Get the final structure POSCAR_final

##### Prepare Files module end #####

PREPARE模块 finished, please run DASP-TSC next
```

5.1.2. 热力学稳定性和元素化学势计算 TSC

5.1.2.1. 运行 TSC 模块

在上一步使用命令 `dasp 1` 执行 PREPARE 模块时，会生成 CdTe/dec 目录，并在该目录中产生 `1prepare.out` 文件。等待程序执行完毕，`1prepare.out` 有相应的完成标志。进入 CdTe/dec 目录。确认 INCAR-relax, INCAR-static 文件中的参数是可行的。（用户可修改 INCAR，DASP 将根据此目录中的 INCAR 做后续的计算）

确认 PREPARE 模块完成后，回到 CdTe 目录，使用命令 `dasp 2` 执行 TSC 模块。同样地，TSC 模块会在 CdTe 目录中生成名为 `tsc` 的目录，里面记录了 TSC 程序的计算输出，包括各计算目录以及运行日志文件 `2tsc.out`。等待程序完成期间无需额外操作。

5.1.2.2. TSC 模块运行流程

host 结构的总能计算（与 MP 参数保持一致）：

TSC 模块将使用与 Materials Project 数据库完全一致的输入参数（INCAR, KPOINTS, POTCAR）来对用户给定的原胞做结构优化和静态计算。因此，该计算得到的总能与 MP 数据库的总能是可比。此步骤是为了得到影响 CdTe 稳定性的 **关键杂相**。通过目录可以看到：

```
cd tsc
cd CdTe/
ls
relaxation1  relaxation2  static
```

从 CdTe/tsc/2tsc.out 中也可以看到程序的运行日志，即产生输入文件、relaxation1、relaxation2、static、数据提取等步骤。

关键杂相判断：

TSC 模块将搜寻 MP 数据库上所有与 CdTe 相竞争的杂项，通过上一步 DFT 计算的 CdTe 的总能与 MP 数据库中杂相的总能，判断出 CdTe 是 **稳定的**。

随后，程序将自动下载影响 CdTe 稳定性最关键的杂相，本例中仅为 Cd 和 Te 单质相。在 `2tsc.out` 中可看到相关的信息：

```
...
analysing the thermodynamic stability of CdTe.
key phases of CdTe are: Cd Te .
file key_phases_info_recalc.yaml generated.
analysing of CdTe is done.
...
```

host 与杂相结构的总能计算（PREPARE 模块确定的参数）：

在确定关键杂相后，TSC 模块将使用 PREPARE 模块确定的参数 (AEXX) 计算 CdTe, Cd 和 Te 的总能。2tsc.out 如下：

```
...
Job 112.host5 submitted: /home/test/CdTe/tsc/CdTe/static_recalc
Job 113.host5 submitted: /home/test/CdTe/tsc/Cd/static_recalc
Job 114.host5 submitted: /home/test/CdTe/tsc/Te/static_recalc
Succeed job 112.host5: /home/test/CdTe/tsc/CdTe/static_recalc
Succeed job 113.host5: /home/test/CdTe/tsc/Cd/static_recalc
Succeed job 114.host5: /home/test/CdTe/tsc/Te/static_recalc
...
```

化学势的计算：

根据 DFT 计算的总能，计算 CdTe 的形成能和化学势稳定区间。由于 CdTe 是二元的，TSC 模块给出 2 个化学势的端点值，即 Cd-rich 和 Te-rich，写入 dasp.in：

```
# 顺序与 POSCAR 中元素顺序一致，即第一列是 Cd，第二列是 Te
E_pure = -1.7736 -4.6974
p1 = 0.0 -1.1854
p2 = -1.1854 0.0
```

在 2tsc.out 可以看到程序执行完毕的输出：

```
dir '2d-figures','3d-figures','ori_data_MP' ready. try to read file: 'calc_list.yaml
↪'.
analysing the thermodynamic stability of CdTe.
key phases of CdTe are: Cd Te .
analysing of CdTe is done.

DASP-TSC finished
```

对于三元以上的体系，TSC 模块将输出稳定区域图像，及稳定区域各端点处的化学势。

5.1.3. 缺陷形成能和转变能级计算 DEC

5.1.3.1. 运行 DEC 模块

在上一步使用命令 `dasp 2` 执行 TSC 模块时，会生成 CdTe/tsc 目录，并在该目录中产生 2tsc.out 文件。等待程序执行完毕，2tsc.out 有相应的完成标志。打开 CdTe/dasp.in，确认化学势已被程序自动输入。确认 TSC 模块完成后，回到 CdTe 目录，使用命令 `dasp 3` 执行 DEC 模块。DEC 会在第一步已经生成的 dec 目录中继续输出相关文件，包括缺陷结构，缺陷目录，以及运行日志文件 3dec.out。等待程序完成期间无需额外操作。

5.1.3.2. DEC 模块运行流程

产生缺陷结构：

根据 `dasp.in` 中的参数 `intrinsic = T`，DEC 模块将产生 CdTe 的本征缺陷，即生成 `CdTe/dec/Intrinsic_Defect` 计算目录，在其下面分别有空位缺陷 `V_Cd`，`V_Te`，反位缺陷 `Cd_Te`，`Te_Cd`，间隙位缺陷 `Cd_i`，`Te_i` 的缺陷结构和目录。根据对称性判断，CdTe 晶格中不存在非等价的 Cd 和 Te 原子，因此同样的缺陷构型只需产生一种。

```
cd dec/Intrinsic_Defect/
ls
Cd_i Cd_Te1 host Intrinsic_Defect.list Te_Cd1 Te_i V_Cd1 V_Te1
```

同时，可在 `3dec.out` 看到 DEC 模块的输出如下：

```
##### Neutral Defect module start #####
Make intrinsic defect directory Intrinsic_Defect
Generate host directory in Intrinsic_Defect
Start generating neutral vacancy defect
Generate neutral defect at: V_Cd1/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: V_Te1/initial_structure/q0
Neutral vacancy defect generation completed
Start generating neutral intrinsic antisite defect
Generate neutral defect at: Te_Cd1/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: Cd_Te1/initial_structure/q0
Neutral intrinsic antisite defect generation completed
Start generating neutral intrinsic interstitial defect
Generate neutral defect at: Cd_i/random1/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: Cd_i/random2/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: Cd_i/random3/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: Cd_i/random4/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: Cd_i/random5/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: Cd_i/random6/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: Te_i/random1/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: Te_i/random2/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: Te_i/random3/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: Te_i/random4/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: Te_i/random5/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: Te_i/random6/initial_structure/q0
Neutral intrinsic interstitial defect generation completed

##### Neutral Defect module end #####
```

可以看到，DEC 模块目前只产生了所有缺陷电中性 ($q=0$) 的计算目录。

提交各缺陷 $q=0$ 计算任务：

待中性缺陷的结构及其目录产生完毕后，DEC 模块将调用 VASP 对其进行 PBE 优化和 HSE 总能计算（对

应于 `dasp.in` 中 `level = 2` 的参数), 此步骤等待时间较长。可随时检查 `3dec.out` 文件。`3dec.out` 中的相关信息如下所示:

```
Job 245.host5 submitted: /home/test/CdTe/dec/Intrinsic_Defect/Cd_Te1/initial_
↪structure/q0
Job 246.host5 submitted: /home/test/CdTe/dec/Intrinsic_Defect/Te_Cd1/initial_
↪structure/q0
Job 247.host5 submitted: /home/test/CdTe/dec/Intrinsic_Defect/V_Te1/initial_structure/
↪q0
Job 248.host5 submitted: /home/test/CdTe/dec/Intrinsic_Defect/Te_i/random3/initial_
↪structure/q0
Job 249.host5 submitted: /home/test/CdTe/dec/Intrinsic_Defect/Te_i/random2/initial_
↪structure/q0
Failed job 245.host5: /home/test/CdTe/dec/Intrinsic_Defect/Cd_Te1/initial_structure/q0
...
```

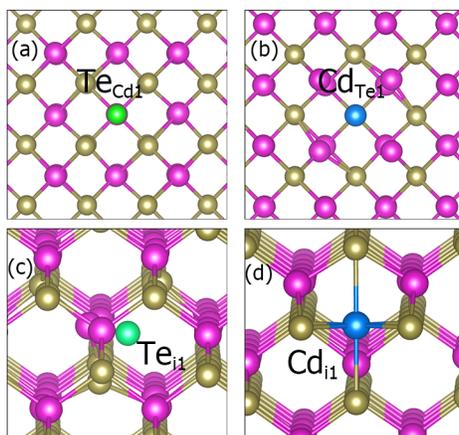
可以看到 `Cd_Te1` 的电中性结构优化计算出现了某些错误, 导致计算无法完成。但是程序并不会中断, 而是继续完成除了 `Cd_Te` 之外的所有计算。因此, 用户此时无需做额外操作, 等待程序执行完毕即可。(`Cd_Te` 缺陷的问题将在程序执行完毕后解决) 遇到 VASP 计算出错的各种情况, 请参考 [常见问题](#)。

产生带电缺陷的计算目录:

等待所有 (除 `Cd_Te` 和能量较高的间隙缺陷) 电中性的计算完成之后, 程序将根据中性缺陷的计算结果, 判断各缺陷的价态范围, 从而生成各带电缺陷的目录及文件, 对于计算错误 (`undo`, `failed`, `not converged`) 或者不进行后续计算 (`skip`) 的缺陷, 会进行提示。`3dec.out` 中的相关信息如下所示:

```
##### Ionized Defect module start #####
Start generating ionized defects
Warning: no EIGENVAL in /home/test/CdTe/dec/Intrinsic_Defect/Cd_Te1/initial_structure/
↪q0/static, skipped this directory!
Start generating ionized defects
Ionized defect path: /home/test/CdTe/dec/Intrinsic_Defect/V_Te1/initial_structure/q+1
Ionized defect path: /home/test/CdTe/dec/Intrinsic_Defect/V_Te1/initial_structure/q+2
Ionized defects generation completed
Start generating ionized defects
Ionized defect path: /home/test/CdTe/dec/Intrinsic_Defect/Te_i/random3/initial_
↪structure/q+1
Ionized defect path: /home/test/CdTe/dec/Intrinsic_Defect/Te_i/random3/initial_
↪structure/q+2
Ionized defect path: /home/test/CdTe/dec/Intrinsic_Defect/Te_i/random3/initial_
↪structure/q+3
Ionized defect path: /home/test/CdTe/dec/Intrinsic_Defect/Te_i/random3/initial_
↪structure/q+4
...
```

将部分缺陷结构拖入可视化软件中, 如下图所示:



CdTe 的部分缺陷结构。

提交各缺陷 $q \neq 0$ 的计算任务：

待带电缺陷的结构及其目录产生完毕后，DEC 模块将调用 VASP 对其进行 PBE 优化和 HSE 总能的计算（对应于 `dasp.in` 中 `level = 2` 的参数），此步骤的等待时间比 $q=0$ 计算时间更长。3dec.out 中的相关信息如下所示：

```
##### AutoRun - Ionized Defect module start #####
Job 693.host5 submitted: /home/test/CdTe/dec/Intrinsic_Defect/V_Te1/initial_structure/
↳q+2
Job 694.host5 submitted: /home/test/CdTe/dec/Intrinsic_Defect/V_Te1/initial_structure/
↳q+1
Job 695.host5 submitted: /home/test/CdTe/dec/Intrinsic_Defect/Te_i/random3/initial_
↳structure/q+2
Job 696.host5 submitted: /home/test/CdTe/dec/Intrinsic_Defect/Te_i/random3/initial_
↳structure/q+1
Job 700.host5 submitted: /home/test/CdTe/dec/Intrinsic_Defect/Te_i/random3/initial_
↳structure/q+4
Succeed job 694.host5: /home/test/CdTe/dec/Intrinsic_Defect/V_Te1/initial_structure/
↳q+1
Succeed job 693.host5: /home/test/CdTe/dec/Intrinsic_Defect/V_Te1/initial_structure/
↳q+2
...
```

计算带电缺陷的修正：

所有的带电缺陷（除 Cd_Te）的计算完成后，DEC 模块将计算 FNV 修正（根据 `dasp.in` 中 `correction = FNV` 的参数），并计算其缺陷形成能和转变能级。每个缺陷各价态的修正量和形成能的具体数值，都记录在 3dec.out 中：

```
...
The formation energy (neutral) of V_Te1 at p1 is 1.684321
The formation energy (neutral) of V_Te1 at p2 is 2.869721
The FNV correction (q = 2) E_correct = 0.279795 eV
The transition level (0/2+) above VBM: 1.2429
```

(续下页)

```
The FNV correction (q = 1) E_correct = 0.087991 eV
The transition level (0/+) above VBM: 1.2833
...
```

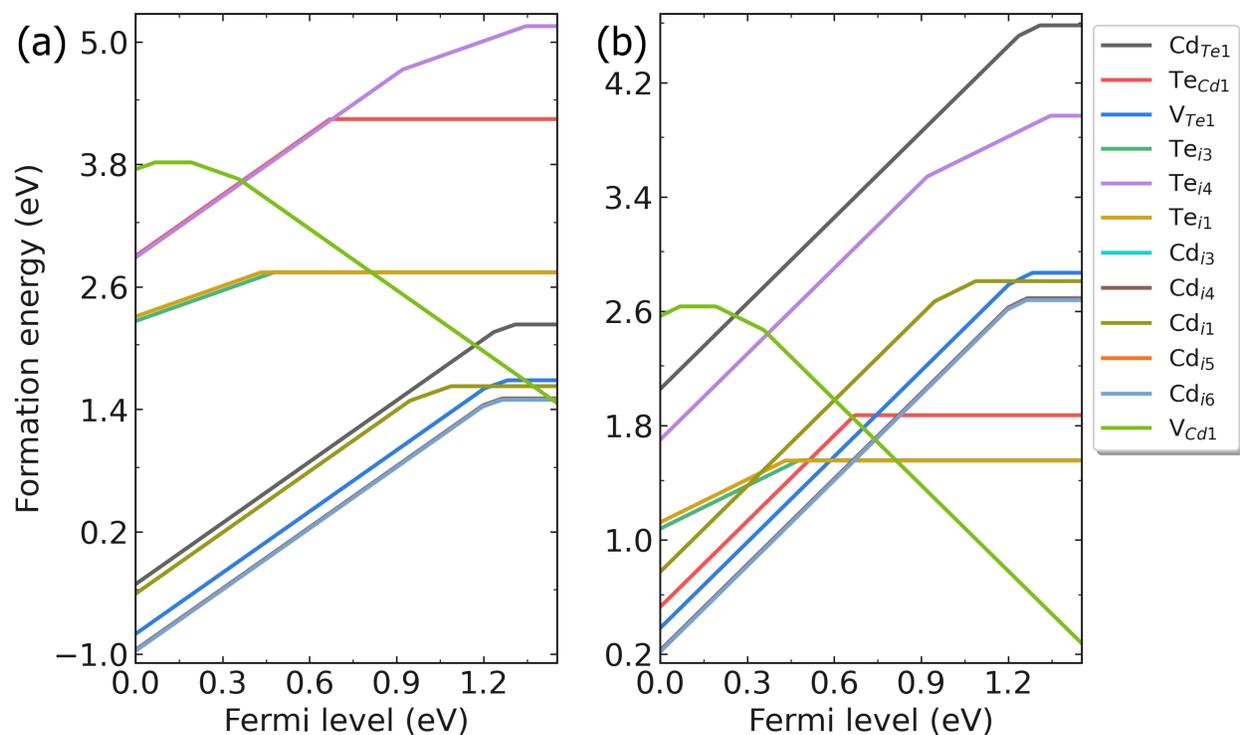
所有的形成能和转变能级的数据，也都记录在各缺陷目录下的 `defect.log` 文件中。

输出形成能图像：

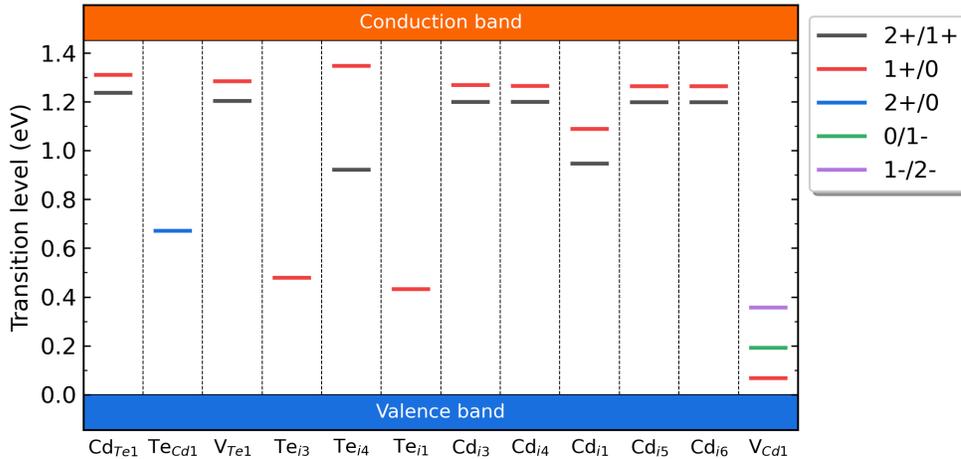
此时程序已经全部执行完毕，但是通过输出我们发现 Cd₇Te 缺陷并没有被计算。解决方法如下：

1. 根据 VASP 的报错信息，适当调整 `/home/test/CdTe/dec/Intrinsic_Defect/Cd_Te1/initial_structure/q0` 目录中的 INCAR 参数。
2. 回到 dec 目录，新建一个名为 `redo.in` 的文件，在里面写入 `/home/test/CdTe/dec/Intrinsic_Defect/Cd_Te1/initial_structure/q0`。
3. 回到 CdTe 目录，再次使用命令 `dasp 3` 执行 DEC 模块。程序会自动判断已经完成的计算，并根据 `redo.in` 重新计算该缺陷。
4. DEC 模块会单独针对 Cd₇Te 缺陷做中性和带电缺陷的计算，并计算它的形成能。

最后，DEC 利用所有修正过后的 CdTe 在两个化学势处的缺陷形成能，自动输出缺陷形成能 v.s. 费米能级的图像。如下图所示：



CdTe 在 (a) 富 Cd 和 (b) 富 Te 时的缺陷形成能随费米能级的变化。



CdTe 的缺陷转变能级。

5.1.4. 缺陷浓度和费米能级计算 DDC

5.1.4.1. 运行 DDC 模块

在 DEC 模块计算完成后，回到 CdTe 目录，使用命令 `dasp 4` 执行 DDC 模块。等待期间无需额外操作。

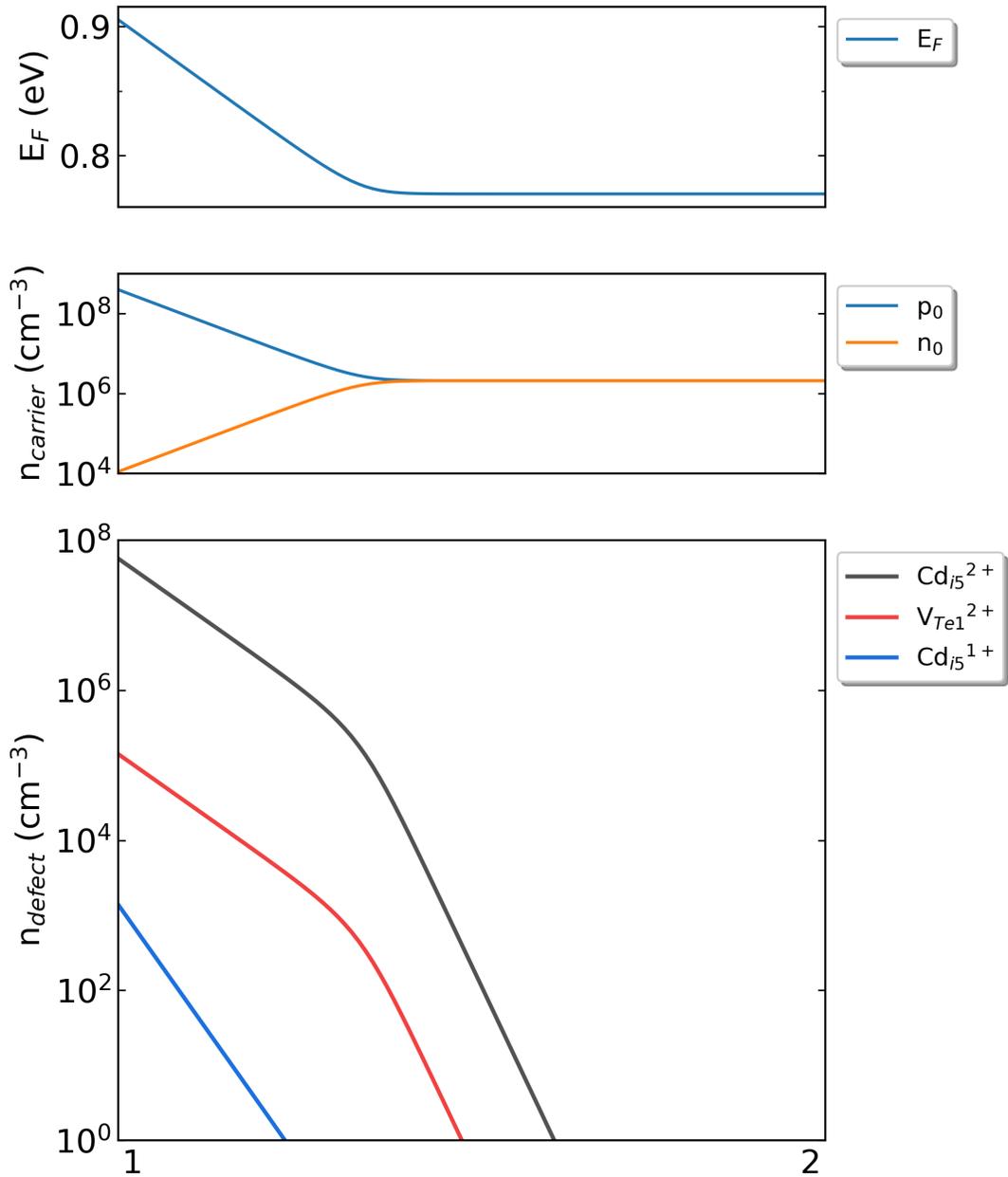
5.1.4.2. DDC 模块运行流程

DDC 模块首先将根据 DEC 模块的输出结果判断哪些缺陷已经计算完毕，并将这些所有的缺陷全部考虑进 DDC 的计算。随后自动搜寻各缺陷输出的形成能、转变能级、简并因子等信息。将所有数据汇总，写入 `DefectParams.txt` 文件中。

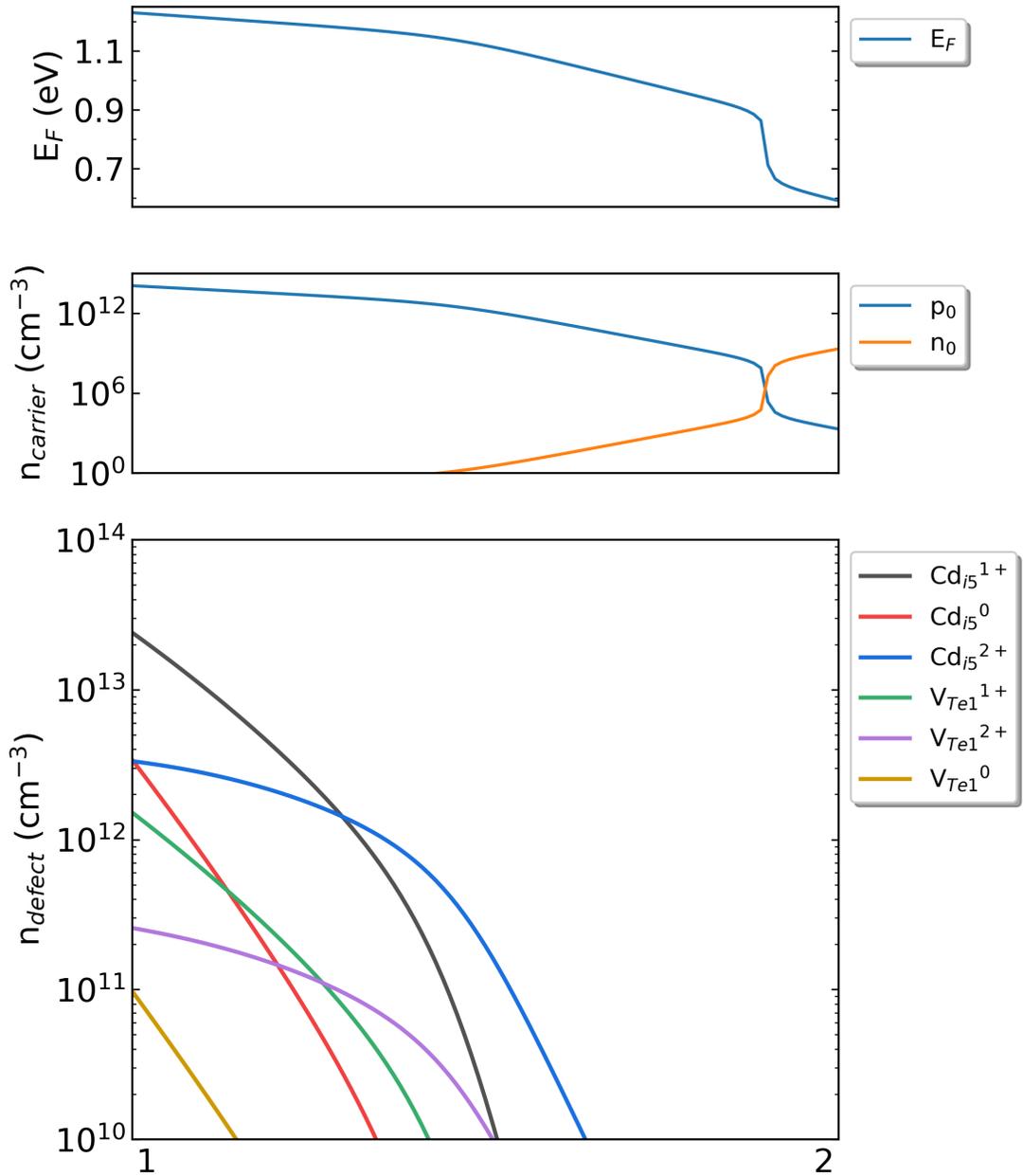
此为 DDC 模块的程序日志 `4ddc.out`：

```
##### Collecting information from DEC #####
Read defect types from DEC calculation successfully.
Defects considered in DDC calculation: ['Cd_Te1', 'Te_Cd1', 'V_Te1', 'Te_i-3', 'Te_i-4',
↵', 'Te_i-1', 'Cd_i-3', 'Cd_i-4', 'Cd_i-1', 'Cd_i-5', 'Cd_i-6', 'V_Cd1']
Chemical potentials change from p1 to p2.
Calculate gq for defect in each charge state.
Calculate Nsites for Cd_Te1: 1.373114e+22 cm^-3.
Calculate Nsites for Te_Cd1: 1.373114e+22 cm^-3.
Calculate Nsites for V_Te1: 1.373114e+22 cm^-3.
Calculate Nsites for Te_i-3: 9.154092e+21 cm^-3.
Calculate Nsites for Te_i-4: 9.154092e+21 cm^-3.
Calculate Nsites for Te_i-1: 9.154092e+21 cm^-3.
Calculate Nsites for Cd_i-3: 9.154092e+21 cm^-3.
Calculate Nsites for Cd_i-4: 9.154092e+21 cm^-3.
Calculate Nsites for Cd_i-1: 9.154092e+21 cm^-3.
```

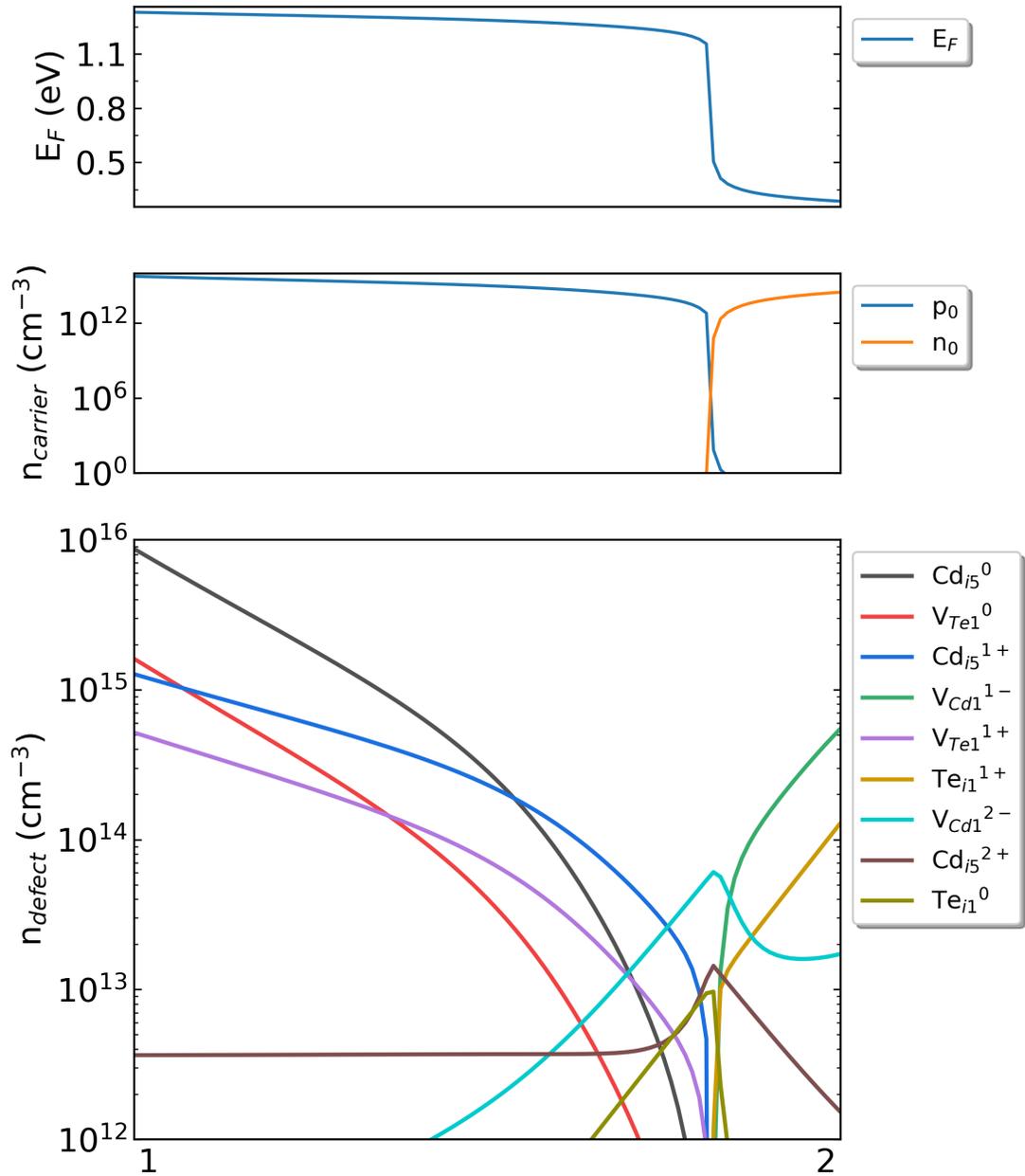
(续下页)



生长温度为 300 K，工作温度为 300 K 时，CdTe 的费米能级、载流子浓度和缺陷浓度随化学势的变化。



生长温度为 600 K，工作温度为 300 K 时，CdTe 的费米能级、载流子浓度和缺陷浓度随化学势的变化。



生长温度为 1000 K，工作温度为 300 K 时，CdTe 的费米能级、载流子浓度和缺陷浓度随化学势的变化。

5.2. HfO₂ 的本征缺陷计算

HfO₂ 是重要的高介电常数材料，已经在电子器件中被广泛采用。近年来，其亚稳相被发现具有铁电性，更是引起关注。HfO₂ 的缺陷可能会影响其相稳定性、介电和铁电特性，因此，系统计算 HfO₂ 的缺陷性质非常必要。

借助 DASP 这一高效软件，可以对各种潜在的点缺陷性质进行系统研究，探讨 HfO₂ 中的点缺陷形成机制与其相稳定性等之间的关系。

以下开始为使用 DASP 软件包计算 HfO₂ 本征点缺陷的实例：

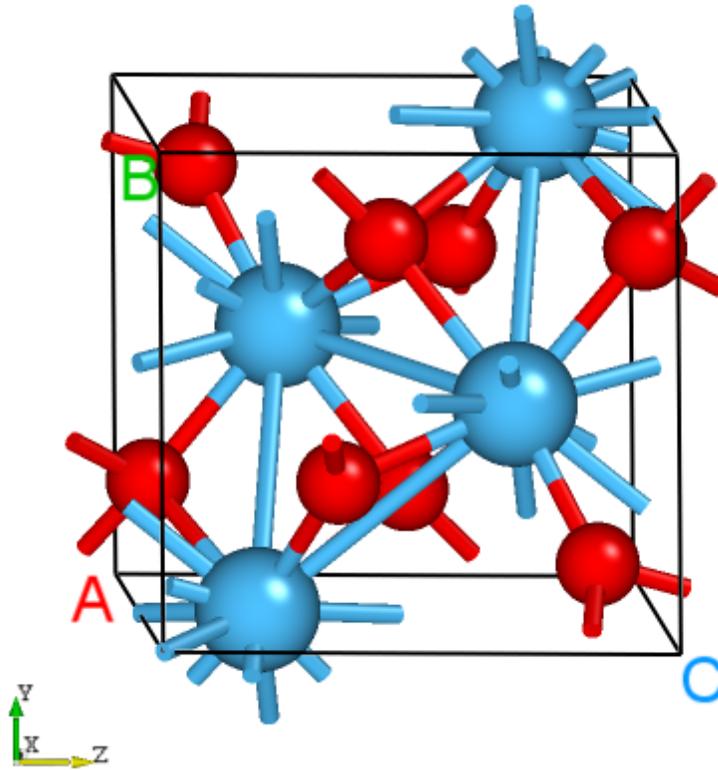
5.2.1. 准备计算 PREPARE

5.2.1.1. 准备 POSCAR 与 dasp.in

从 Materials Project 数据库中找到 HfO₂ 的 POSCAR 文件，显示如下：

```
Hf4 O8
 1.0000000000000000
   5.0652456351012756   0.0000000000000000   -0.8648023964655065
   0.0000000000000000   5.1942160710694010   0.0000000000000000
  -0.0006123763055649   0.0000000000000000   5.3264852554835196
Hf  O
 4   8
Direct
0.7239198560286844  0.5430528338948646  0.2919471319794364
0.2760801439713155  0.0430528338948647  0.2080528680205637
0.2760801439713155  0.4569471661051352  0.7080528680205705
0.7239198560286844  0.9569471661051354  0.7919471319794295
0.5514108623083260  0.2575137054162841  0.0226462276199697
0.4485891376916739  0.7575137054162840  0.4773537723800304
0.4485891376916739  0.7424862945837160  0.9773537723800304
0.5514108623083260  0.2424862945837159  0.5226462276199696
0.9317881306845183  0.6693565882783469  0.6530354073676818
0.0682118693154819  0.1693565882783468  0.8469645926323182
0.0682118693154819  0.3306434117216532  0.3469645926323183
0.9317881306845183  0.8306434117216531  0.1530354073676817
```

将其拖入晶体可视化软件，如图所示。

HfO₂ 的晶体结构。

使用 VASP 优化其晶格常数，或修改其晶格常数从而匹配实验值。此步骤需用户手动完成。

在 `dasp.in` 中写入必要参数

```
##### Job Scheduling #####
cluster = PBS      # (job scheduling system)
node_number = 1   # (number of node)
core_per_node = 96 # (core per node)
queue = batch     # (name of queue/partition)
max_time = 24:00:00 # (maximum time for a single DFT calculation)
vasp_path_dec = /opt/vasp.5.4.4/bin/vasp_gam # (path of VASP)
vasp_path_tsc = /opt/vasp.5.4.4/bin/vasp_std
job_name = submit_job # (name of script)
potcar_path = /opt/POT/potpaw_PBE # (path of pseudopotentials)
max_job = 5

##### TSC Module #####
database_api = ***** # (str-list type)

##### DEC Module #####
level = 2 # (level=1: PBE+PBE; level=2: PBE+HSE; level=3: HSE+HSE)
```

(续下页)

(接上页)

```

min_atom = 96
max_atom = 96
intrinsic = T # (default: T)
correction = FNV # (default: none)
epsilon = 21.6
Eg_real = 5.68 # (experimental band gap)

##### DDC Module #####
ddc_temperature = 1000 300
ddc_mass = 2.95 2.99

```

接下来将对 `dasp.in` 中所有列出的参数进行说明。

```

cluster = PBS
# 表示使用集群的队列系统为PBS

```

```

node_number = 1
# 对于每个单独的计算，使用1个节点

```

```

core_per_node = 96
# 对于每个节点，使用96个核。因此对于每个单独的计算，总共使用1*96=96核

```

```

queue = batch
# 使用名为"batch"的队列进行计算。因此，在设置dasp.in参数之前，需要确认超算/
→ 集群上的队列名、节点、核数

```

```

max_time = 24:00:00 # (maximum time for a single DFT calculation)
# 每个单独的计算所允许的最大时间为24小时，可任意设置。

```

```

vasp_path_dec = /opt/vasp.5.4.4/bin/vasp_gam # (path of VASP)
vasp_path_tsc = /opt/vasp.5.4.4/bin/vasp_std
# 对于TSC的计算，采用std版的VASP。对于DEC的单k点计算，采用gamma-only版的VASP。

```

```

job_name = submit_job # (name of script)
# 提交任务的脚本，命名为"submit_job"，可任意设置。

```

```

potcar_path = /opt/POT/potpaw_PBE # (path of pseudopotentials)
# POTCAR的路径

```

```

max_job = 5
# 允许同时在跑的任务最大数

```

```

database_api = ***** # (str-list type)
# 用于访问Materials Project数据库

```

```

level = 2 # (level=1: PBE+PBE; level=2: PBE+HSE; level=3: HSE+HSE)
# 对于超胞，使用PBE优化其原子位置，使用HSE计算其总能

```

```
min_atom = 96
max_atom = 96
# 我们希望生成的超胞大小为96个原子，且尽量使a=b=c, a1b1c
```

```
intrinsic = T # (default: T)
# 产生本征缺陷, V_Hf V_O Hf_O O_Hf Hf_i O_i
```

```
correction = FNV # (default: None)
# 带电缺陷的修正方案采用FNV修正
```

```
epsilon = 21.6
# HfO2的介电常数为21.6
```

```
Eg_real = 5.68 # (experimental band gap)
# HfO2的实验带隙值约为5.68 eV
→ eV, DASP将根据此数据调整AEXX参数，从而使得无缺陷超胞的带隙值等于5.68 eV
```

```
ddc_temperature = 800 300
# 设置生长温度为800 K, 工作温度为300 K
```

```
ddc_mass = 2.95 2.99
# 设置电子有效质量为2.95, 空穴有效质量为2.99
```

5.2.1.2. 使用 DASP 产生必要输入文件

新建目录 HfO2，在 ./HfO2/ 目录内同时准备好以上的 POSCAR 文件与 dasp.in 文件，执行 `dasp 1`，即可启动 PREPARE 模块，此后无需额外操作。DASP 会输出 `1prepare.out` 文件记录程序的运行日志。

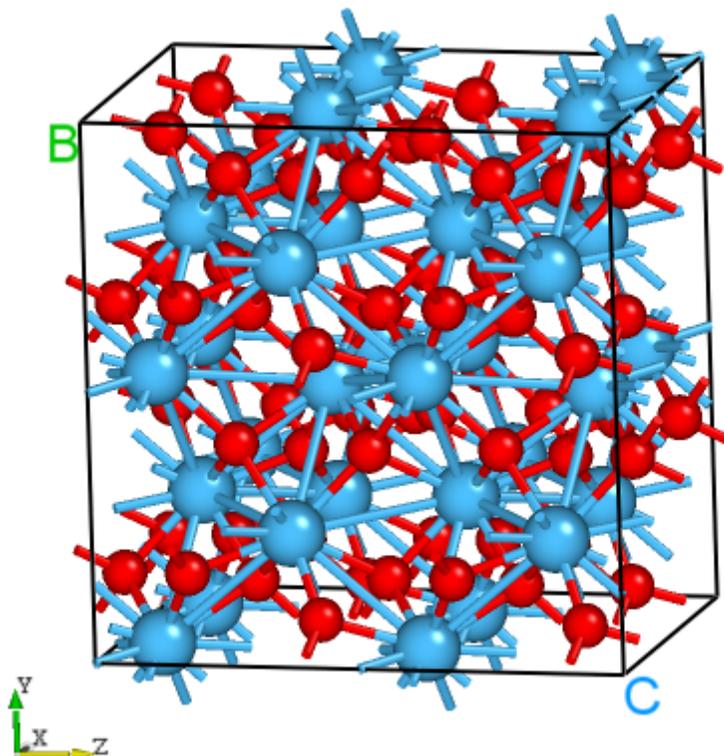
5.2.1.3. PREPARE 模块运行流程

产生超胞：

首先程序将根据 `min_atom=96` 和 `max_atom=96` 的参数，自动寻找最优的扩胞方案（即尽量使 `a=b=c` 且 `a1b1c`），并给出超胞的 POSCAR 文件。以下为 HfO2 结构的超胞 `POSCAR_nearlycube`：

```
Cubic_cell
1.0
10.2770806222 0.0000000000 0.0000000000
0.0000000000 10.3884321420 0.0000000000
-1.7940733247 0.0000000000 10.5008134501
Hf O
32 64
Direct
0.3619599280 0.2715264169 0.1459735659
0.1380400719 0.0215264169 0.1040264340
0.1380400719 0.2284735830 0.3540264340
0.3619599280 0.4784735830 0.3959735659
...
```

将其拖入晶体可视化软件，如图所示。



DASP 产生的 HfO₂ 超胞的晶体结构。

马德隆常数计算：

随后程序将根据产生的超胞文件，执行马德隆常数的计算，用来描述点电荷与均匀背景电荷的库伦相互作用。

以上两步计算完成，可观察 1prepare.out 的输出如下：

```
##### Prepare Files module start #####  
  
Read the structure file POSCAR you provided  
Get the refined cell POSCAR_refined from POSCAR  
Generate the nearlycube cell POSCAR_nearlycube from POSCAR  
Generate job script through dasp.in parameters  
Generate single-point KPOINTS  
Generate pseudopotential file POTCAR through potcar_dir you set  
Generate commonly used vasp input file INCAR  
Start the madelung constant calculation
```

(续下页)

(接上页)

```

Generate the madelung calculation directory
Generate madelung calculation POSCAR
Generate madelung calculation POTCAR
Generate madelung calculation INCAR
Generate madelung calculation KPOINTS
Generate madelung calculation job script
Job 103.host5 submitted: /home/fudan/HfO2/dec/madelung/static
Succeed job 103.host5: /home/fudan/HfO2/dec/madelung/static
The madelung constant calculation completed
The madelung constant = 2.841

```

HSE 交换参数计算:

程序将根据产生的超胞文件, 先做 $AEXX=0.25$ 和 $AEXX=0.3$ 的 *HSE* 静态计算, 从而根据斜率确定匹配 $E_{g_real} = 5.68$ 的 $AEXX$ 值, 若 $AEXX=0.25$ 或 $AEXX=0.3$ 时带隙值与设置参数一致, 则不会进行后续 $AEXX$ 计算, 此处就是 $AEXX=0.25$ 时满足带隙值的一个例子。因此, 待计算完成后, 可见 `HfO2/dec/AEXX/` 目录内如下:

```

cd ./dec/AEXX
ls
0.25  AEXX.list

```

这表明当 $AEXX = 0.25$ (保留两位小数) 时, *HfO2* 超胞的带隙值为 5.68 eV, 将参数写入 `INCAR`。同时从 `1prepare.out` 可以看到如下日志:

```

Start the HSE parameter AEXX calculation
Job 107.host5 submitted: /home/fudan/HfO2/dec/AEXX/0.25/static
Succeed job 107.host5: /home/fudan/HfO2/dec/AEXX/0.25/static
The HSE parameter AEXX calculation completed
The HSE parameter AEXX = 0.25
level = 2: Generate PBE relax vasp input file INCAR-relax
level = 2: Generate HSE static vasp input file INCAR-static

```

host 超胞原子位置的优化:

`PREPARE` 模块的最后一步将根据 `level=2` (即 `PBE` 优化) 优化超胞内所有的原子位置, 并在 `dec` 目录下产生最终的结构文件 `POSCAR_final`。优化计算可见 `HfO2/dec/relax` 目录。同时也可以从 `1prepare.out` 看到 `DASP` 运行结束的标志, 并告诉我们下一步需要做 `TSC` 模块的计算。

```

Start the POSCAR_nearlycube relax calculation
Generate the POSCAR_nearlycube relax directory
Job 110.host5 submitted: /home/fudan/HfO2/dec/relax
Succeed job 110.host5: /home/fudan/HfO2/dec/relax
The POSCAR_nearlycube relax calculation completed
Get the final structure POSCAR_final

##### Prepare Files module end #####

```

(续下页)

```
DASP-PREPARE finished, please run DASP-TSC next
```

5.2.2. 热力学稳定性和元素化学势计算 TSC

5.2.2.1. 运行 TSC 模块

在上一步使用命令 `dasp 1` 执行 PREPARE 模块时，会生成 HfO2/dec 目录，并在该目录中产生 `1prepare.out` 文件。等待程序执行完毕，`1prepare.out` 有相应的完成标志。进入 HfO2/dec 目录。确认 INCAR-relax, INCAR-static 文件中的参数是可行的。(用户可修改 INCAR, DASP 将根据此目录中的 INCAR 做后续的计算)

确认 PREPARE 模块完成后，回到 HfO2 目录，使用命令 `dasp 2` 执行 TSC 模块。同样地，TSC 模块会在 HfO2 目录中生成名为 `tsc` 的目录，里面记录了 TSC 程序的计算输出，包括各计算目录以及运行日志文件 `2tsc.out`。等待程序完成期间无需额外操作。

5.2.2.2. TSC 模块运行流程

host 结构的总能计算 (与 MP 参数保持一致):

TSC 模块将使用与 Materials Project 数据库完全一致的输入参数 (INCAR, KPOINTS, POTCAR) 来对用户给定的原胞做结构优化和静态计算。因此，该计算得到的总能与 MP 数据库的总能是可比。此步骤是为了得到影响 HfO2 稳定性的 **关键杂相**。通过目录可以看到:

```
cd tsc
cd HfO2/
ls
relaxation1  relaxation2  static
```

从 HfO2/tsc/2tsc.out 中也可以看到程序的运行日志，即产生输入文件、relaxation1、relaxation2、static、数据提取等步骤。

关键杂相判断:

TSC 模块将搜寻 MP 数据库上所有与 HfO2 相竞争的杂项，通过 DFT 计算的 HfO2 的总能与 MP 数据库中杂相的总能，判断出 HfO2 是 **稳定的**。

随后，程序将自动下载影响 HfO2 稳定性最关键的杂相，本例中仅为 Hf 和 O2 单质相。在 `2tsc.out` 中可以看到相关的信息:

```
...
analysing the thermodynamic stability of HfO2.
key phases of HfO2 are: Hf O2 .
file key_phases_info_recalc.yaml generated.
```

(续下页)

(接上页)

```
analysing of HfO2 is done.
...
```

host 与杂相结构的总能计算 (*PREPARE* 模块确定的参数):

在确定关键杂相后, TSC 模块将使用 *PREPARE* 模块确定的参数 (*AEXX*) 计算 HfO₂, Hf 和 O₂ 的总能。*2tsc.out* 如下:

```
...
Job 182.host5 submitted: /home/test/HfO2/tsc/HfO2/static_recalc
Job 183.host5 submitted: /home/test/HfO2/tsc/Hf/static_recalc
Job 184.host5 submitted: /home/test/HfO2/tsc/O2/static_recalc
Succeed job 182.host5: /home/test/HfO2/tsc/HfO2/static_recalc
Succeed job 183.host5: /home/test/HfO2/tsc/Hf/static_recalc
Succeed job 184.host5: /home/test/HfO2/tsc/O2/static_recalc
...
```

化学势的计算:

根据 DFT 计算的总能, 计算 HfO₂ 的形成能和化学势稳定区间。由于 HfO₂ 是二元的, TSC 模块给出 2 个化学势的端点值, 即 Hf-rich 和 O-rich, 写入 *dasp.in*:

```
# 顺序与POSCAR中元素顺序一致, 即第一列是Hf, 第二列是O
E_pure = -11.1092 -8.2689
p1 = 0.0 -5.8748
p2 = -11.7496 0.0
```

在 *2tsc.out* 可以看到程序执行完毕的输出:

```
dir '2d-figures','3d-figures','ori_data_MP' ready. try to read file: 'calc_list.yaml
↪'.
analysing the thermodynamic stability of HfO2.
key phases of HfO2 are: Hf O2 .
analysing of HfO2 is done.
-----
DASP-TSC finished
```

对于三元以上的体系, TSC 模块将输出稳定区域图像, 及稳定区域各端点处的化学势。

5.2.3. 缺陷形成能和转变能级计算 DEC

5.2.3.1. 运行 DEC 模块

在上一步使用命令 *dasp 2* 执行 TSC 模块时，会生成 HfO2/tsc 目录，并在该目录中产生 2tsc.out 文件。等待程序执行完毕，2tsc.out 有相应的完成标志。打开 HfO2/dasp.in，确认化学势已被程序自动输入。

确认 TSC 模块完成后，回到 HfO2 目录，使用命令 *dasp 3* 执行 DEC 模块。DEC 模块会在第一步已经生成的 dec 目录中继续输出相关文件，包括缺陷结构，缺陷目录，以及运行日志文件 3dec.out。等待程序完成期间无需额外操作。

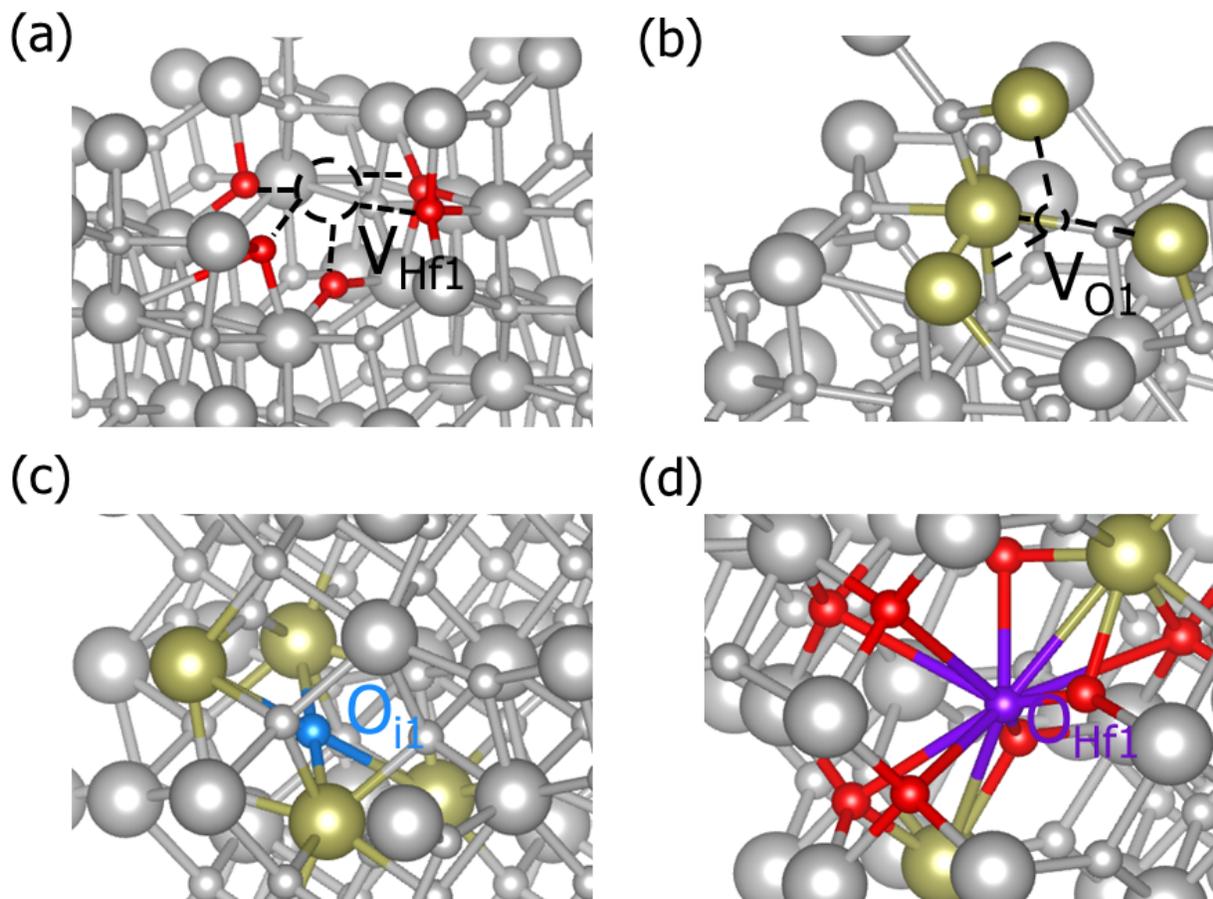
5.2.3.2. DEC 模块运行流程

产生缺陷结构：

根据 *dasp.in* 中的参数 *intrinsic = T*，DEC 模块将产生 HfO2 的本征缺陷，即生成 HfO2/dec/*Intrinsic_Defect* 计算目录，在其下面分别有空位缺陷 V_Hf, V_O, 反位缺陷 Hf_O, O_Hf, 间隙位缺陷 Hf_i, O_i 的缺陷结构和目录。根据对称性判断，HfO2 晶格中不存在非等价的 Hf 原子，但存在两种不等价的 O 原子，因此 V_O, Hf_O 缺陷构型各有两种，V_Hf, O_Hf 缺陷构型仅有一种，Hf_i, O_i 的缺陷构型数量由用户输入参数决定。

```
cd dec/Intrinsic_Defect/
ls
Hf_i  Hf_O1  Hf_O2  host  Intrinsic_Defect.list  O_Hf1  O_i  V_Hf1  V_O1  V_O2
```

将部分缺陷的晶体结构拖入晶体可视化软件，如下图所示。



DASP 产生的 HfO₂ 的部分缺陷结构。

同时，可在 3dec.out 看到 DEC 模块的输出如下：

```
##### Neutral Defect module start #####
Make intrinsic defect directory Intrinsic_Defect
Generate host directory in Intrinsic_Defect
Start generating neutral vacancy defect
Generate neutral defect at: V_Hf1/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: V_O1/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: V_O2/initial_structure/q0
Neutral vacancy defect generation completed
Start generating neutral intrinsic antisite defect
Generate neutral defect at: O_Hf1/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: Hf_O1/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: Hf_O2/initial_structure/q0
Neutral intrinsic antisite defect generation completed
Start generating neutral intrinsic interstitial defect
Generate neutral defect at: Hf_i/random1/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: Hf_i/random2/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: Hf_i/random3/initial_structure/q0
```

(续下页)

(接上页)

```

Generate neutral defect at: Hf_i/random4/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: Hf_i/random5/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: Hf_i/random6/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: O_i/random1/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: O_i/random2/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: O_i/random3/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: O_i/random4/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: O_i/random5/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: O_i/random6/initial_structure/q0
Neutral intrinsic interstitial defect generation completed

##### Neutral Defect module end #####

```

可以看到，DEC 模块目前只产生了所有缺陷电中性 ($q=0$) 的计算目录。

提交各缺陷 $q=0$ 计算任务：

待中性缺陷的结构及其目录产生完毕后，DEC 模块将调用 VASP 对其进行 PBE 优化和 HSE 总能的计算（对应于 `dasp.in` 中 `level=2` 的参数），此步骤等待时间较长。可随时检查 `3dec.out` 文件。`3dec.out` 中的相关信息如下所示：

```

Job 198.host5 submitted: /data/HfO2/dec/Intrinsic_Defect/V_O2/initial_structure/q0
Job 200.host5 submitted: /data/HfO2/dec/Intrinsic_Defect/V_O1/initial_structure/q0
Job 202.host5 submitted: /data/HfO2/dec/Intrinsic_Defect/O_Hf1/initial_structure/q0
Job 204.host5 submitted: /data/HfO2/dec/Intrinsic_Defect/Hf_O1/initial_structure/q0
Job 206.host5 submitted: /data/HfO2/dec/Intrinsic_Defect/Hf_i/random5/initial_
↪structure/q0

...

Succeed job 202.host5: /data/HfO2/dec/Intrinsic_Defect/O_Hf1/initial_structure/q0
Succeed job 198.host5: /data/HfO2/dec/Intrinsic_Defect/V_O2/initial_structure/q0
Failed job 204.host5: /data/HfO2/dec/Intrinsic_Defect/Hf_O1/initial_structure/q0
Succeed job 206.host5: /data/HfO2/dec/Intrinsic_Defect/Hf_i/random5/initial_structure/
↪q0

...

```

可以看到 `Hf_O1` 的电中性结构优化计算出现了某些错误，导致计算无法完成。但是程序并不会中断，而是继续完成除了 `Hf_O1` 之外的所有计算。因此，用户此时无需做额外操作，等待程序执行完毕即可。（`Hf_O1` 缺陷的问题将在程序执行完毕后解决）遇到 VASP 计算出错的各类情况，请参考 [常见问题](#)。

产生带电缺陷的计算目录：

等待所有（除 `Hf_O1` 和能量较高的间隙缺陷）电中性的计算完成之后，程序将根据中性缺陷的计算结果，判断各缺陷的价态范围，从而生成各带电缺陷的目录及文件，对于计算错误（`undo`, `failed`, `not converged`）或者不进行后续计算（`skip`）的缺陷，会进行提示。`3dec.out` 中的相关信息如下所示：

```
##### Ionized Defect module start #####
Start generating ionized defects
Ionized defect path: /data/HfO2/dec/Intrinsic_Defect/Hf_O2/initial_structure/q+1
Ionized defect path: /data/HfO2/dec/Intrinsic_Defect/Hf_O2/initial_structure/q+2
Ionized defect path: /data/HfO2/dec/Intrinsic_Defect/Hf_O2/initial_structure/q+3
Ionized defect path: /data/HfO2/dec/Intrinsic_Defect/Hf_O2/initial_structure/q+4
Ionized defects generation completed
Start generating ionized defects
Ionized defect path: /data/HfO2/dec/Intrinsic_Defect/V_O2/initial_structure/q-2
Ionized defect path: /data/HfO2/dec/Intrinsic_Defect/V_O2/initial_structure/q-1
Ionized defect path: /data/HfO2/dec/Intrinsic_Defect/V_O2/initial_structure/q+1
Ionized defect path: /data/HfO2/dec/Intrinsic_Defect/V_O2/initial_structure/q+2
Ionized defects generation completed
Warning: static calculation undo in /data/HfO2/dec/Intrinsic_Defect/Hf_O1/initial_
↳structure/q0/static, skipped generate ionized defect
The static calculation of /data/HfO2/dec/Intrinsic_Defect/Hf_i/random5/initial_
↳structure/q0/static is skipped, skip ionized defect generation
...

```

提交各缺陷 $q \neq 0$ 的计算任务:

待带电缺陷的结构及其目录产生完毕后, DEC 模块将调用 VASP 对其进行 PBE 优化和 HSE 总能的计算 (对应于 `dasp.in` 中 `level = 2` 的参数), 此步骤的等待时间比 3.2.2 的更长。3dec.out 中的相关信息如下所示:

```
##### AutoRun - Ionized Defect module start #####
Job 259.host5 submitted: /data/HfO2/dec/Intrinsic_Defect/Hf_O2/initial_structure/q+4
Job 261.host5 submitted: /data/HfO2/dec/Intrinsic_Defect/Hf_O2/initial_structure/q+1
Job 263.host5 submitted: /data/HfO2/dec/Intrinsic_Defect/Hf_O2/initial_structure/q+3
Job 265.host5 submitted: /data/HfO2/dec/Intrinsic_Defect/Hf_O2/initial_structure/q+2
Job 267.host5 submitted: /data/HfO2/dec/Intrinsic_Defect/V_O2/initial_structure/q+1
...
Succeed job 259.host5: /data/HfO2/dec/Intrinsic_Defect/Hf_O2/initial_structure/q+4
Succeed job 261.host5: /data/HfO2/dec/Intrinsic_Defect/Hf_O2/initial_structure/q+1
Succeed job 263.host5: /data/HfO2/dec/Intrinsic_Defect/Hf_O2/initial_structure/q+3
Succeed job 267.host5: /data/HfO2/dec/Intrinsic_Defect/V_O2/initial_structure/q+1
Succeed job 265.host5: /data/HfO2/dec/Intrinsic_Defect/Hf_O2/initial_structure/q+2
...

```

计算带电缺陷的修正:

所有的带电缺陷 (除 Hf_O1 和能量较高的间隙缺陷) 的计算完成后, DEC 模块将计算 FNV 修正 (根据 `dasp.in` 中 `correction = FNV` 的参数), 并计算其缺陷形成能和转变能级。由于之前计算错误 (undo, failed, not converged) 或者不进行后续计算 (skip) 的缺陷的报错信息, 每个缺陷各价态的修正量和形成能的具体数值, 都记录在 3dec.out 中:

```
...
The formation energy (neutral) of Hf_O2 at p1 is 5.339603

```

(续下页)

```
The formation energy (neutral) of Hf_O2 at p2 is 22.964003
The FNV correction (q = 4) E_correct = 1.80575 eV
The transition level (0/4+) above VBM: 3.9438
The FNV correction (q = 1) E_correct = 0.159401 eV
The transition level (0/+) above VBM: 4.7144
The FNV correction (q = 3) E_correct = 1.02256 eV
The transition level (0/3+) above VBM: 4.2496
The FNV correction (q = 2) E_correct = 0.502853 eV
The transition level (0/2+) above VBM: 4.4441
...

The static calculation of /data/HfO2/dec/Intrinsic_Defect/O_i/random4/initial_
↪structure/q0/static is skipped, skip formation energy calculation
Warning: calculation undo in /data/HfO2/dec/Intrinsic_Defect/Hf_O1/initial_structure/
↪q0/static, skipped calculate formation energy
...
```

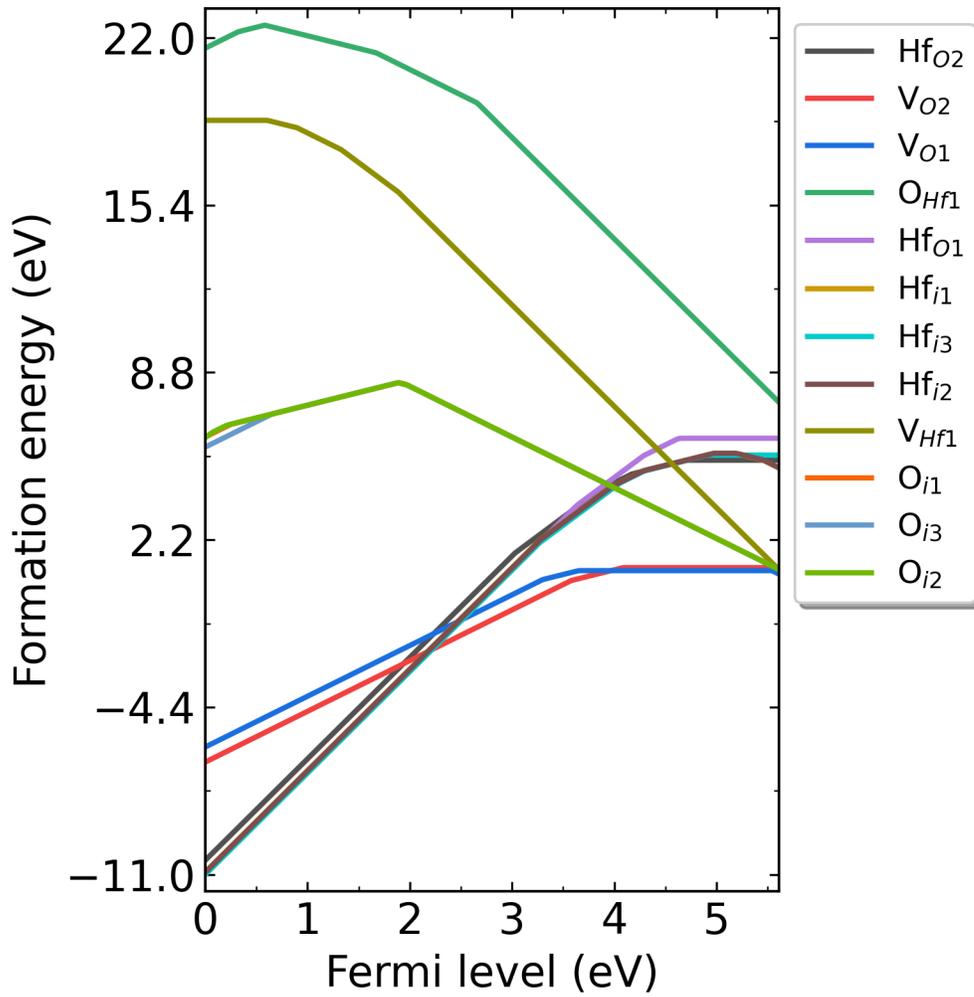
所有的形成能和转变能级的数据，也都记录在各缺陷目录下的 `defect.log` 文件中。

输出形成能图像：

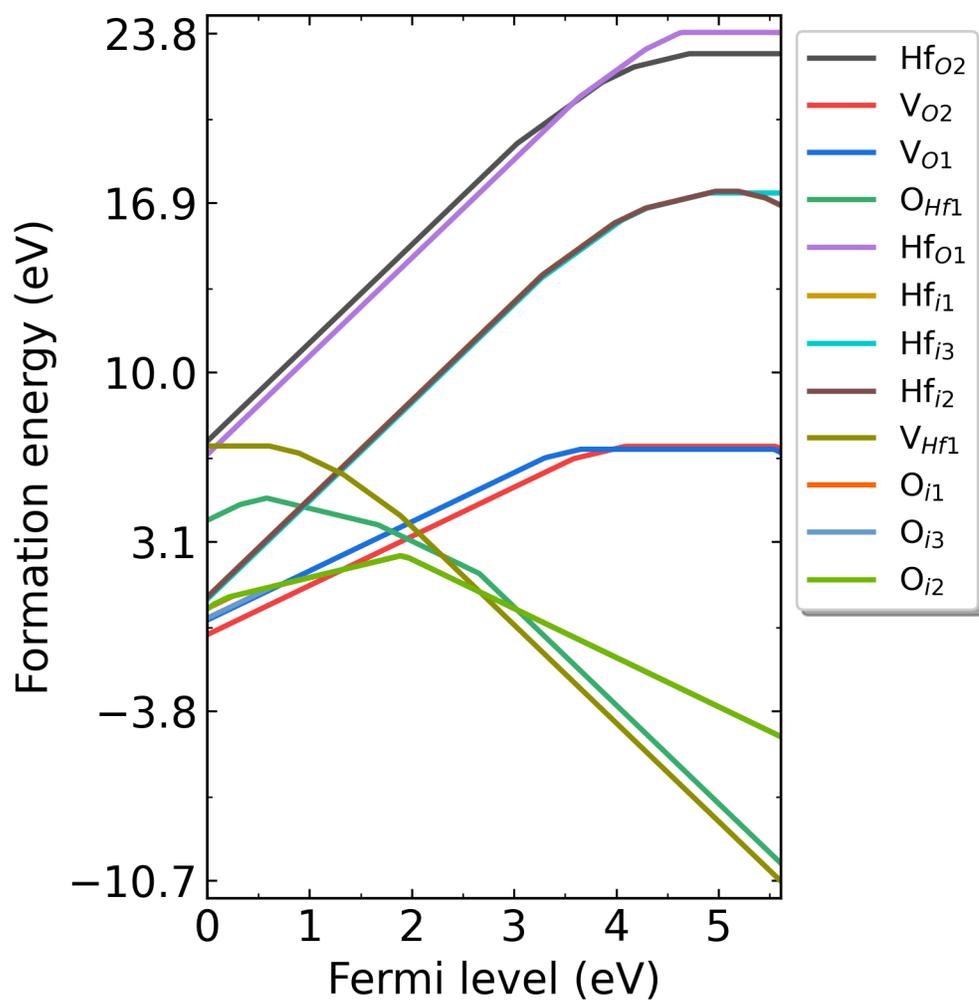
此时程序已经全部执行完毕，但是通过输出我们发现 `Hf_O1` 缺陷并没有被计算。解决方法如下：

1. 根据 VASP 的报错信息，适当调整 `/home/test/HfO2/dec/Intrinsic_Defect/Hf_O1/initial_structure/q0` 目录中的 `INCAR` 参数。
2. 回到 `dec` 目录，新建一个名为 `redo.in` 的文件，在里面写入 `/home/test/HfO2/dec/Intrinsic_Defect/Hf_O1/initial_structure/q0`。
3. 回到 `Hf_O1` 目录，再次使用命令 `dasp 3` 执行 DEC 模块。程序会自动判断已经完成的计算，并根据 `redo.in` 重新计算该缺陷。
4. DEC 模块会单独针对 `Hf_O1` 缺陷做中性和带电缺陷的计算，并计算它的形成能。

最后，DEC 模块利用所有修正过后的 `HfO2` 在两个化学势处的缺陷形成能，自动输出缺陷形成能 v.s. 费米能级的图像。如下图所示：

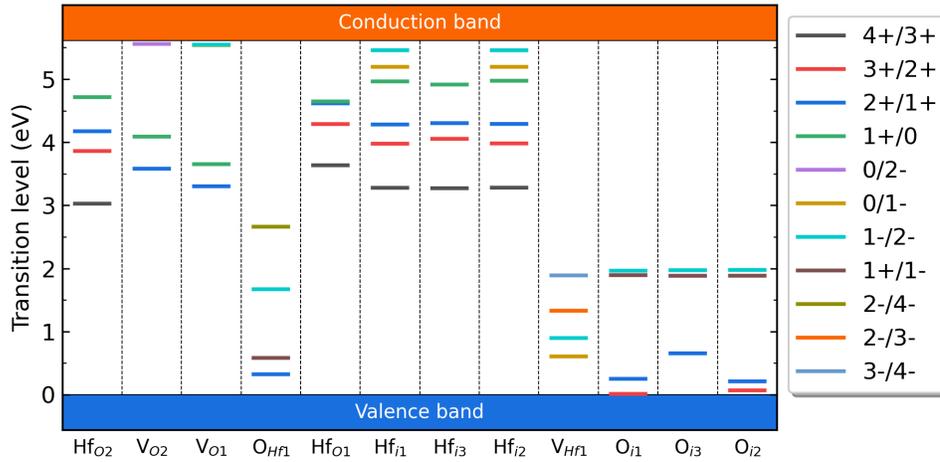


HfO2 在 p1 处 (Hf-rich) 的缺陷形成能随费米能级的变化。



HfO₂ 在 p2 处 (O-rich) 的缺陷形成能随费米能级的变化。

同时也会输出各缺陷转变能级的图像。如下图所示：



HfO2 各缺陷的转变能级。

5.2.4. 缺陷浓度和费米能级计算 DDC

5.2.4.1. 运行 DDC 模块

在 DEC 模块计算完成后，回到 HfO2 目录，使用命令 `dasp 4` 执行 DDC 模块。等待期间无需额外操作。

5.2.4.2. DDC 模块运行流程

缺陷数据汇总：

DDC 模块首先将根据 DEC 模块的输出结果判断哪些缺陷已经计算完毕，并将这些所有的缺陷全部考虑进 DDC 的计算。随后自动搜寻各缺陷输出的形成能、转变能级、简并因子等信息。将所有数据汇总，写入 DefectParams.txt 文件中。

此为 DDC 模块的程序日志 4ddc.out：

```
##### Collecting information from DEC #####
Read defect types from DEC calculation successfully.
Defects considered in DDC calculation: ['Hf_O2', 'V_O2', 'V_O1', 'O_Hf1', 'Hf_O1',
↪ 'Hf_i-1', 'Hf_i-3', 'Hf_i-2', 'V_Hf1', 'O_i-1', 'O_i-3', 'O_i-2']
Chemical potentials change from p1 to p2.
Calculate gq for defect in each charge state.
Calculate Nsites for Hf_O2: 5.708701e+22 cm^-3.
Calculate Nsites for V_O2: 5.708701e+22 cm^-3.
Calculate Nsites for V_O1: 5.708701e+22 cm^-3.
Calculate Nsites for O_Hf1: 2.854350e+22 cm^-3.
Calculate Nsites for Hf_O1: 5.708701e+22 cm^-3.
Calculate Nsites for Hf_i-1: 2.854350e+22 cm^-3.
```

(续下页)

(接上页)

```

Calculate Nsites for Hf_i-3: 2.854350e+22 cm^-3.
Calculate Nsites for Hf_i-2: 2.854350e+22 cm^-3.
Calculate Nsites for V_Hf1: 2.854350e+22 cm^-3.
Calculate Nsites for O_i-1: 2.854350e+22 cm^-3.
Calculate Nsites for O_i-3: 2.854350e+22 cm^-3.
Calculate Nsites for O_i-2: 2.854350e+22 cm^-3.
##### Collecting information from DEC #####

```

此为 DefectParams.txt 文件:

```

800 300
2.950000 2.990000
5.611337
Hf_O2 5.708701e+22 1 4.714 2 4.444 1 4.25 2 3.944 1 x x x x x x x x 5.340000 22.964000
V_O2 5.708701e+22 1 4.089 2 3.835 1 x x x x 5.621 2 5.558 1 x x x x 1.106000 6.981000
V_O1 5.708701e+22 1 3.652 2 3.477 1 x x x x 5.539 2 5.542 1 x x x x 0.986000 6.861000
O_Hf1 2.854350e+22 1 0.79 2 0.557 1 x x x x 0.374 2 1.022 1 1.689 2 1.841 1 22.704000
↳5.080000
Hf_O1 5.708701e+22 1 4.646 2 4.631 1 4.517 2 4.296 1 x x x x x x x x 6.205000 23.
↳830000
Hf_i-1 2.854350e+22 1 4.964 2 4.622 1 4.407 2 4.125 1 5.194 2 5.326 1 x x x x 5.
↳601000 17.351000
Hf_i-3 2.854350e+22 1 4.914 2 4.608 1 4.423 2 4.135 1 x x x x x x x x 5.544000 17.
↳294000
Hf_i-2 2.854350e+22 1 4.974 2 4.632 1 4.415 2 4.131 1 5.194 2 5.326 1 x x x x 5.
↳614000 17.364000
V_Hf1 2.854350e+22 1 x x x x x x x x 0.606 2 0.751 1 0.944 2 1.18 1 18.743000 6.994000
O_i-1 2.854350e+22 1 2.09 2 1.17 1 0.784 2 x x 1.697 2 1.831 1 x x x x 8.596000 2.
↳722000
O_i-3 2.854350e+22 1 2.093 2 1.374 1 0.814 2 x x 1.675 2 1.824 1 x x x x 8.606000 2.
↳731000
O_i-2 2.854350e+22 1 2.095 2 1.153 1 0.791 2 x x 1.674 2 1.825 1 x x x x 8.606000 2.
↳731000

```

生长温度下自洽计算:

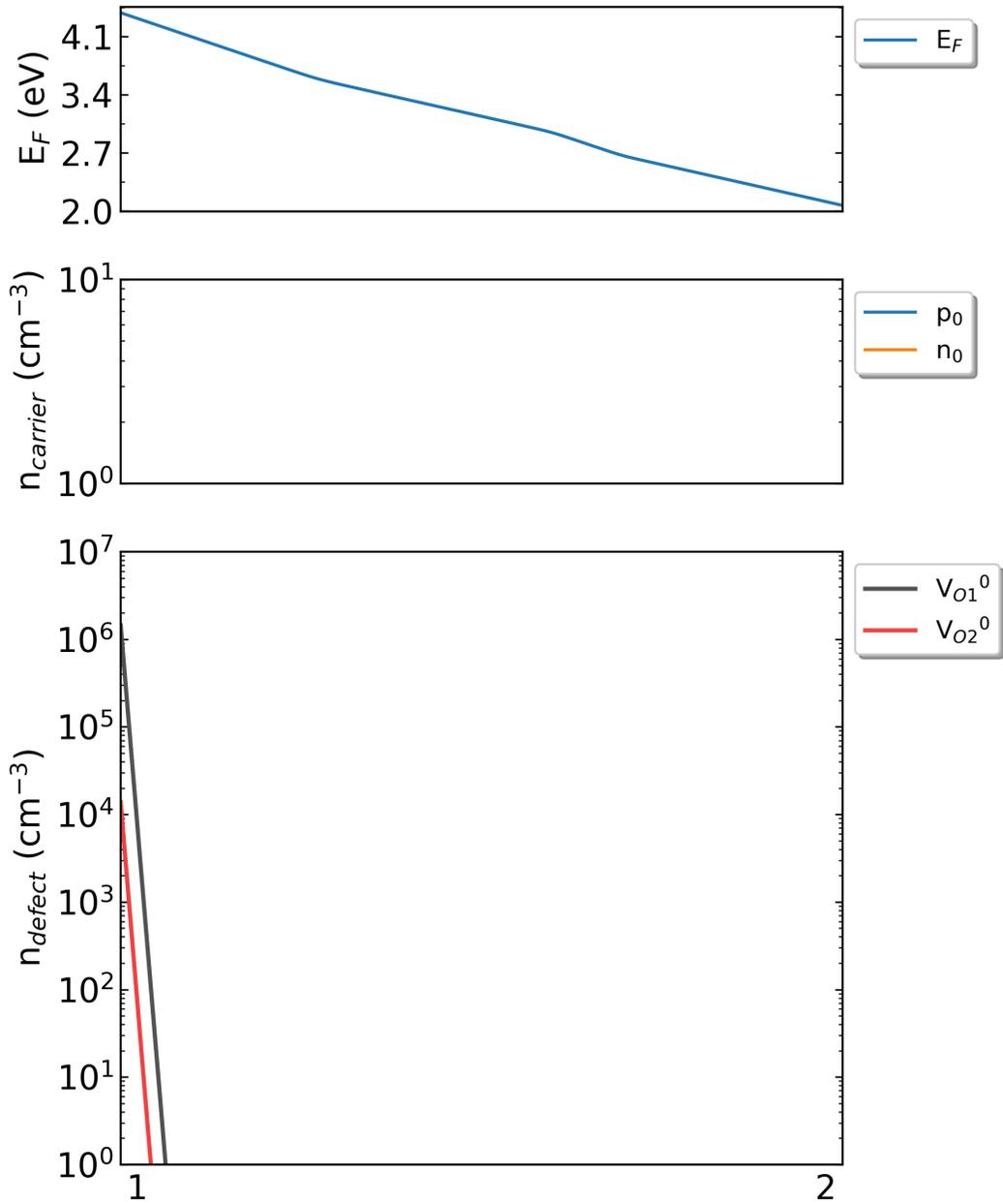
DDC 模块在 T=800 K 的时候计算其缺陷浓度和载流子浓度, 并根据电中性条件自洽求解费米能级。

工作温度下自洽计算:

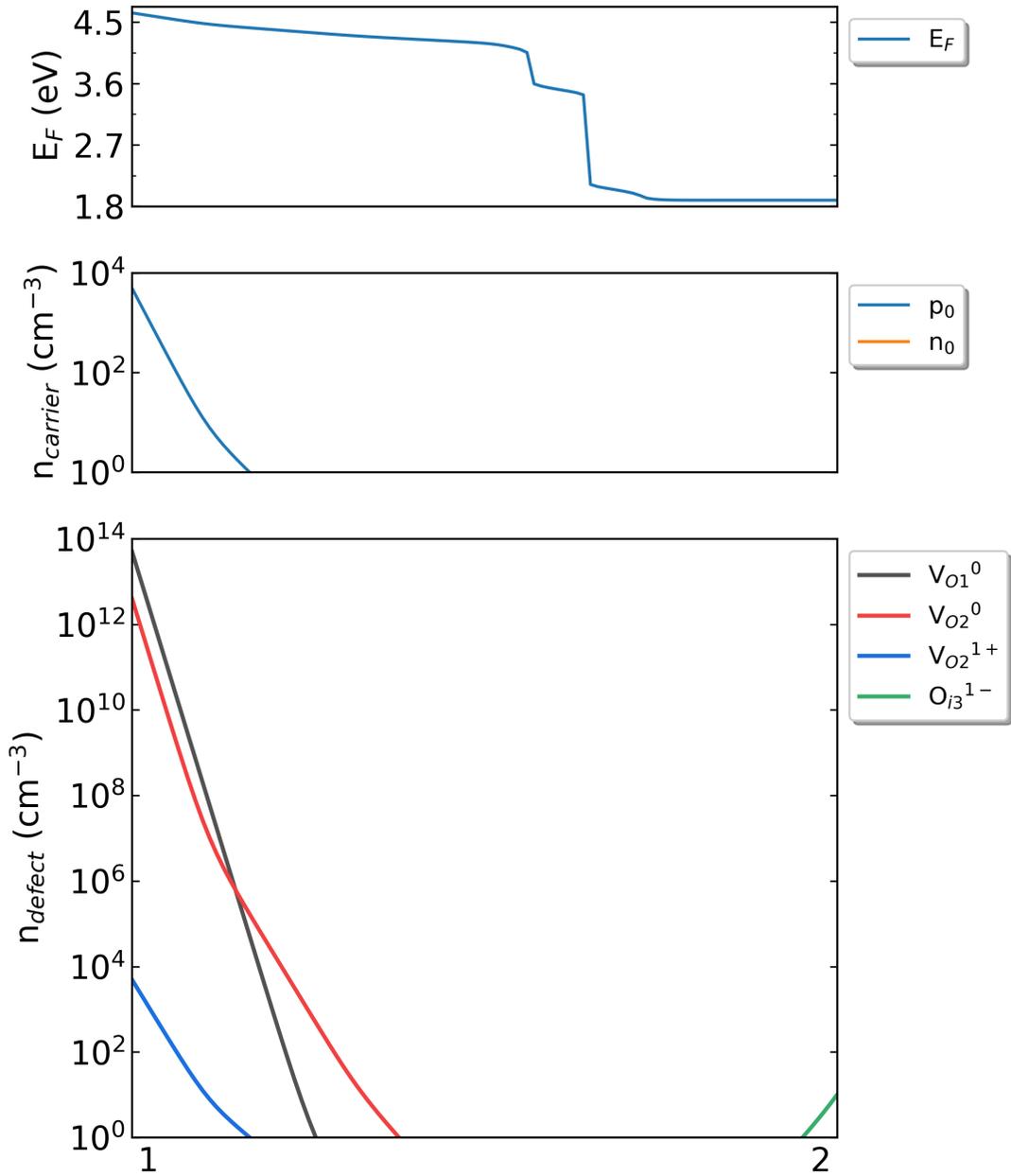
DDC 模块在 T=300 K 的时候重新分布每个缺陷各价态的浓度, 并根据电中性条件再次自洽求解费米能级。

输出缺陷浓度:

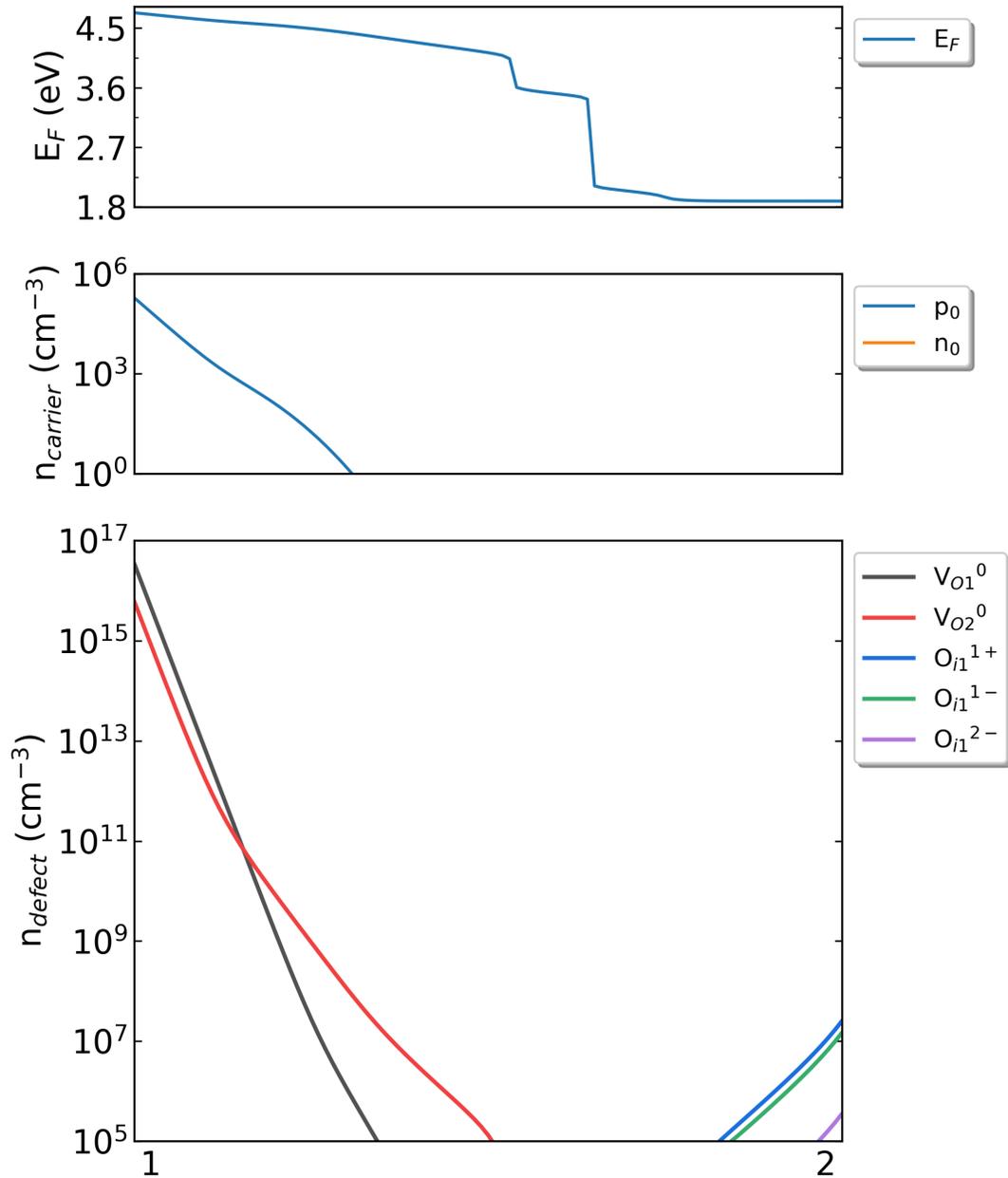
DDC 模块在 HfO2/ddc 目录下, 输出三个文件: 费米能级文件 Fermi.dat, 载流子浓度文件 Carrier.dat, 缺陷浓度文件 Defect_charge.dat。可使用 Origin 画图。此外, DDC 模块会自动根据三个文件画图, 产生 density.png 文件。如下图所示:



生长温度为 300K 时，HfO2 从 p1 (Hf-rich) 到 p2 (O-rich) 的费米能级、载流子浓度、缺陷浓度。



生长温度为 550K 时，HfO2 从 p1 (Hf-rich) 到 p2 (O-rich) 的费米能级、载流子浓度、缺陷浓度。



生长温度为 800K 时，HfO2 从 p1 (Hf-rich) 到 p2 (O-rich) 的费米能级、载流子浓度、缺陷浓度。

5.3. H 掺杂 Ga₂O₃ 的缺陷计算

Ga₂O₃ 是一种透明导电氧化物，表现出天然的 n 型导电性和高光学透明度，在平板显示器、触摸控制面板和显示器、太阳能电池的顶表面电极和固态光发射器等技术中具有应用价值。

Ga₂O₃ 薄膜和晶体在无外掺杂的情况下就表现出 n 型导电性，其来源存在争议，本征点缺陷和外来杂质都是可能的诱因。

借助 DASP 软件，可以对各种潜在的点缺陷和杂质性质进行系统研究，探讨 Ga₂O₃ 的点缺陷形成和掺杂机制，揭示其与导电性之间的关联。

5.3.1. 准备计算 PREPARE

5.3.1.1. 准备 POSCAR 与 dasp.in

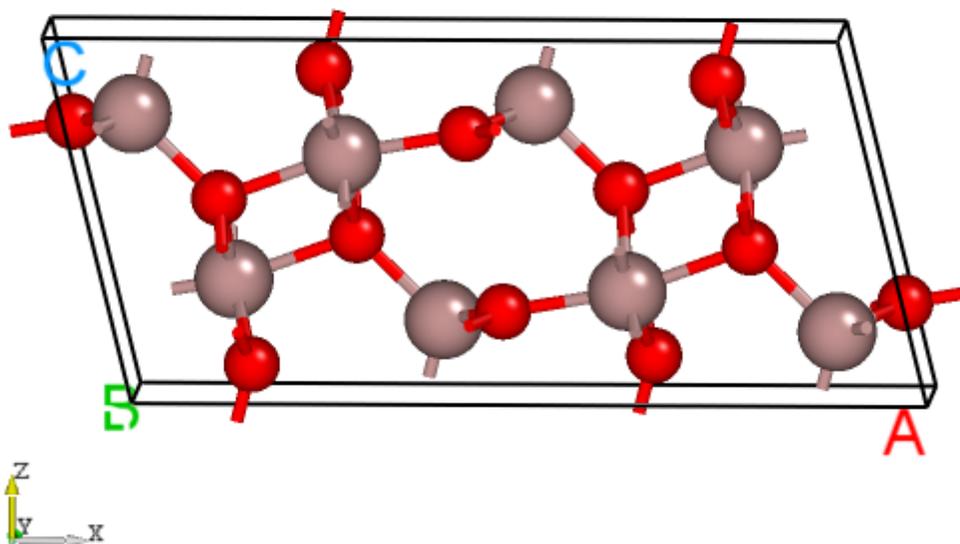
从 Materials Project 数据库中找到 Ga₂O₃ 的 POSCAR 文件，显示如下：

```

Ga8 O12
1.0
      12.2299995422      0.0000000000      0.0000000000
           0.0000000000      3.0399999619      0.0000000000
      -1.3736609922      0.0000000000      5.6349851545
Ga      O
8      12
Direct
0.158409998      0.500000000      0.314081997
0.341589987      0.000000000      0.685917974
0.089878000      0.000000000      0.794761002
0.410122007      0.500000000      0.205238998
0.658410013      0.000000000      0.314081997
0.841589987      0.500000000      0.685917974
0.589878023      0.500000000      0.794761002
0.910121977      0.000000000      0.205238998
0.495896995      0.000000000      0.256491005
0.004103000      0.500000000      0.743508995
0.173598006      0.000000000      0.564293981
0.326402009      0.500000000      0.435705990
0.336497009      0.500000000      0.891047001
0.163503006      0.000000000      0.108952999
0.995896995      0.500000000      0.256491005
0.504103005      0.000000000      0.743508995
0.673597991      0.500000000      0.564293981
0.826402009      0.000000000      0.435705990
0.836497009      0.000000000      0.891047001
0.663502991      0.500000000      0.108952999

```

将其拖入晶体可视化软件，如图所示。

Ga₂O₃ 的晶体结构。

使用 VASP 优化其晶格常数，或修改其晶格常数从而匹配实验值。此步骤需用户手动完成。

在 `dasp.in` 中写入必要参数

```
##### Job Scheduling #####
cluster = SLURM      # (job scheduling system)
node_number = 4      # (number of node)
core_per_node = 52   # (core per node)
queue = batch        # (name of queue/partition)
max_time = 24:00:00 # (maximum time for a single DFT calculation)
vasp_path_dec = /opt/vasp.5.4.4/bin/vasp_gam # (path of VASP)
vasp_path_tsc = /opt/vasp.5.4.4/bin/vasp_std
job_name = submit_job # (name of script)
potcar_path = /opt/POT/potpaw_PBE # (path of pseudopotentials)
max_job = 5

##### TSC Module #####
database_api = ***** # (str-list type)

##### DEC Module #####
level = 2 # (level=1: PBE+PBE; level=2: PBE+HSE; level=3: HSE+HSE)
min_atom = 200
max_atom = 250
intrinsic = F # (default: T)
```

(续下页)

(接上页)

```
doping = T    # (default: F)
impurity = H
correction = FNV    # (default: none)
epsilon = 10.8
Eg_real = 4.9    # (experimental band gap)

##### DDC Module #####
ddc_temperature = 1000 300
ddc_mass = 0.23 2.90
```

接下来将对 `dasp.in` 中所有列出的参数进行说明。

```
cluster = SLURM
# 表示使用集群的队列系统为 SLURM
```

```
node_number = 4
# 对于每个单独的计算，使用4个节点
```

```
core_per_node = 52
# 对于每个节点，使用52个核。因此对于每个单独的计算，总共使用4*52=208核
```

```
queue = batch
# 使用名为 "batch" 的队列进行计算。因此，在设置dasp.in参数之前，需要确认超算/
→ 集群上的队列名、节点、核数
```

```
max_time = 24:00:00    # (maximum time for a single DFT calculation)
# 每个单独的计算所允许的最大时间为24小时，可任意设置。
```

```
vasp_path_dec = /opt/vasp.5.4.4/bin/vasp_gam    # (path of VASP)
vasp_path_tsc = /opt/vasp.5.4.4/bin/vasp_std
# 对于TSC的计算，采用std版的VASP。对于DEC的单k点计算，采用gam版的VASP。
```

```
job_name = submit_job    # (name of script)
# 提交任务的脚本，命名为 "submit_job"，可任意设置。
```

```
potcar_path = /opt/POT/potpaw_PBE    # (path of pseudopotentials)
# POTCAR的路径
```

```
max_job = 5
# 允许同时在跑的任务最大数
```

```
database_api = ***** # (str-list type)
# 用于访问Materials Project数据库
```

```
level = 2    # (level=1: PBE+PBE; level=2: PBE+HSE; level=3: HSE+HSE)
# 对于超胞，使用PBE优化其原子位置，使用HSE计算其总能
```

```
min_atom = 200
max_atom = 250
# 我们希望生成的超胞的原子数为200-250个，且尽量使a=b=c, a1b1c1
```

```
intrinsic = F # (default: T)
# 不产生本征缺陷
```

```
doping = T # (default: F)
# 产生掺杂缺陷
```

```
impurity = H
# 掺杂H元素, 产生掺杂缺陷H_Ga H_O H_i
```

```
correction = FNV # (default: none)
# 带电缺陷的修正方案采用FNV修正
```

```
epsilon = 10.8
# Ga2O3的介电常数为10.8
```

```
Eg_real = 4.9 # (experimental band gap)
# Ga2O3的实验带隙值约为4.9 eV
→eV, DASP将根据此数据调整AEXX参数, 从而使得无缺陷超胞的带隙值等于4.9 eV
```

```
ddc_temperature = 1000 300
# 设置生长温度为1000 K, 工作温度为300 K
```

```
ddc_mass = 0.23 4.21
# 设置电子有效质量为0.23, 空穴有效质量为4.21
```

5.3.1.2. 使用 DASP 产生必要输入文件

新建目录 `doping-Ga2O3`, 在 `./doping-Ga2O3/` 目录内同时准备好以上的 POSCAR 文件与 `dasp.in` 文件, 执行 `dasp 1`, 即可启动 PREPARE 模块, 此后无需额外操作。DASP 会输出 `1prepare.out` 文件记录程序的运行日志。

5.3.1.2. PREPARE 模块运行流程

产生超胞:

首先程序将根据 `min_atom=200` 和 `max_atom=250` 的参数, 自动寻找最优的扩胞方案 (即尽量使 `a=b=c` 且 `a|b|c`), 并给出超胞的 POSCAR 文件。以下为 `Ga2O3` 结构的超胞 `POSCAR_nearlycube`:

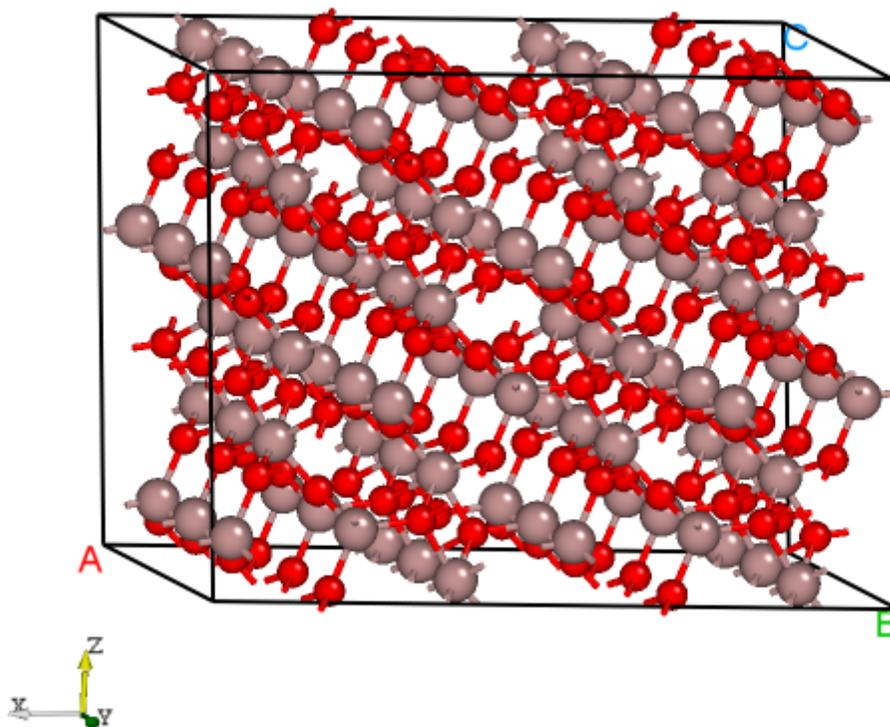
```
Cubic_cell
1.0
18.9887859181 0.0000000000 0.0000000000
-1.4600617135 9.0023673390 0.0000000000
0.7906182108 0.1282275357 14.7068652328
Ga O
96 144
Direct
0.1256845017 0.0418948339 0.5327255075
0.3743154982 0.2914384994 0.4672744924
```

(续下页)

(接上页)

```
0.2212487535 0.2404162511 0.3686292617
0.2787512464 0.0929170821 0.6313707382
0.8756845017 0.1252281672 0.2827255075
0.1243154982 0.0414384994 0.2172744924
...
```

将其拖入晶体可视化软件，如图所示。



DASP 产生的 Ga_2O_3 超胞的晶体结构。

马德隆常数计算：

随后程序将根据产生的超胞文件，执行马德隆常数的计算，用来描述点电荷与均匀背景电荷的库伦相互作用。（用于 Lany-Zunger 修正）

以上两步计算完成，可观察 1prepare.out 的输出如下：

```
##### Prepare Files module start #####

Read the structure file POSCAR you provided
Get the refined cell POSCAR_refined from POSCAR
Generate the nearlycube cell POSCAR_nearlycube from POSCAR
Generate job script through dasp.in parameters
Generate single-point KPOINTS
Generate pseudopotential file POTCAR through potcar_dir you set
Generate commonly used vasp input file INCAR
Start the madelung constant calculation
Generate the madelung calculation directory
Generate madelung calculation POSCAR
Generate madelung calculation POTCAR
Generate madelung calculation INCAR
Generate madelung calculation KPOINTS
Generate madelung calculation job script
Job 503.host5 submitted: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga2O3/dec/madelung/static
Succeed job 503.host5: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga2O3/dec/madelung/static
The madelung constant calculation completed
The madelung constant = 2.411
```

HSE 交换参数计算:

程序将根据产生的超胞文件, 先做 $AEXX=0.25$ 和 $AEXX=0.3$ 的 HSE 静态计算, 从而根据斜率确定匹配 $E_{g_real} = 4.9$ 的 $AEXX$ 值, 若 $AEXX=0.25$ 或 $AEXX=0.3$ 时带隙值与设置参数一致, 则不会进行后续 $AEXX$ 计算。因此, 待计算完成后, 可见 doping-Ga2O3/dec/AEXX/目录内如下:

```
cd ./dec/AEXX
ls
0.25 0.3 0.3292780889291405 AEXX.list
```

这表明当 $AEXX = 0.33$ (保留两位小数) 时, Ga2O3 超胞的带隙值为 4.9 eV, 将参数写入 INCAR。同时从 1prepare.out 可以看到如下日志:

```
Start the HSE parameter AEXX calculation
Job 507.host5 submitted: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga2O3/dec/AEXX/0.25/static
Succeed job 507.host5: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga2O3/dec/AEXX/0.25/static
Job 508.host5 submitted: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga2O3/dec/AEXX/0.3/static
Succeed job 508.host5: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga2O3/dec/AEXX/0.3/static
Job 509.host5 submitted: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga2O3/dec/AEXX/0.
↪3292780889291405/static
Succeed job 509.host5: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga2O3/dec/AEXX/0.
↪3292780889291405/static
The HSE parameter AEXX calculation completed
The HSE parameter AEXX = 0.33
level = 2: Generate PBE relax vasp input file INCAR-relax
level = 2: Generate HSE static vasp input file INCAR-static
```

host 超胞原子位置的优化:

PREPARE 模块最后一步将根据 `level=2` (即 PBE 优化) 优化超胞内所有的原子位置, 并在 `dec` 目录下产生最终的结构文件 `POSCAR_final`。优化计算可见 `doping-Ga2O3/dec/relax` 目录。同时也可以从 `1prepare.out` 中看到 DASP 运行结束的标志, 并告诉我们下一步需要做 TSC 模块的计算。

```
Start the POSCAR_nearlycube relax calculation
Generate the POSCAR_nearlycube relax directory
Job 510.host5 submitted: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga2O3/dec/relax
Succeed job 510.host5: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga2O3/dec/relax
The POSCAR_nearlycube relax calculation completed
Get the final structure POSCAR_final

##### Prepare Files module end #####

DASP-PREPARE finished, please run DASP-TSC next
```

5.3.2. 热力学稳定性和元素化学势计算 TSC

5.3.2.1. 运行 TSC 模块

在上一步使用命令 `dasp 1` 执行 PREPARE 模块时, 会生成 `doping-Ga2O3/dec` 目录, 并在该目录中产生 `1prepare.out` 文件。等待程序执行完毕, `1prepare.out` 有相应的完成标志。进入 `doping-Ga2O3/dec` 目录。确认 `INCAR-relax`, `INCAR-static` 文件中的参数是可行的。(用户可修改 `INCAR`, DASP 将根据此目录中的 `INCAR` 做后续的计算)

确认 PREPARE 模块完成后, 回到 `doping-Ga2O3` 目录, 使用命令 `dasp 2` 执行 TSC 模块。同样地, TSC 模块会在 `doping-Ga2O3` 目录中生成名为 `tsc` 的目录, 里面记录了 TSC 程序的计算输出, 包括各计算目录以及运行日志文件 `2tsc.out`。等待程序完成期间无需额外操作。

5.3.2.2. TSC 模块运行流程

`host` 结构的总能计算 (与 `MP` 参数保持一致):

TSC 模块将使用与 Materials Project 数据库完全一致的输入参数 (`INCAR`, `KPOINTS`, `POTCAR`) 来对用户给定的原胞做结构优化和静态计算。因此, 该计算得到的总能与 MP 数据库的总能是可比的。此步骤是为了得到影响 `Ga2O3` 稳定性的 **关键杂相**。通过目录可以看到:

```
cd tsc
cd Ga2O3/
ls
relaxation1 relaxation2 static
```

从 `doping-Ga2O3/tsc/2tsc.out` 中也可以看到程序的运行日志, 即产生输入文件、`relaxation1`、`relaxation2`、`static`、数据提取等步骤。

关键杂相判断:

TSC 模块将搜寻 MP 数据库上所有与 Ga2O3 相竞争的杂项，通过 DFT 计算的 Ga2O3 的总能与 MP 数据库中杂相的总能，判断出 Ga2O3 是稳定的。

随后，程序将自动下载影响掺杂 H 的 Ga2O3 稳定性最关键的杂相，本例中为 H 和 GaHO2。在 2tsc.out 中可看到相关的信息：

```
...
analysing the thermodynamic stability of Ga2O3.
The stability of Ga2O3 is: True.
key phases of Ga2O3 are: Ga O2 .
key phases of H doped Ga2O3 are: H2 GaHO2 .
analysing of Ga2O3 is done.
sub-module of tsc: 'auto thermodynamic calculation' ends successfully.
...
```

host 与杂相结构的总能计算 (PREPARE 模块确定的参数)：

在确定关键杂相后，TSC 模块将使用 PREPARE 模块确定的参数 (AEXX) 计算 Ga2O3, GaHO2, H2 的总能。2tsc.out 如下：

```
...
Job 520.host5 submitted: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga2O3/tsc/GaHO2/static_recalc
Job 521.host5 submitted: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga2O3/tsc/H2/static_recalc
Succeed job 520.host5: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga2O3/tsc/GaHO2/static_recalc
Succeed job 521.host5: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga2O3/tsc/H2/static_recalc
...
```

化学势的计算：

根据 DFT 计算的总能，计算掺杂 H 的 Ga2O3 的形成能和化学势稳定区间。由于 Ga2O3 是二元的，TSC 模块给出 2 个化学势的端点值，即 Ga-rich 和 O-rich，写入 dasp.in：

```
# 顺序与 POSCAR 中元素顺序一致，即第一列是 Ga，第二列是 O，第三列是掺杂元素 H
E_pure = -4.1294 -9.4157 -4.0091
p1 = 0.0 -3.72 0.0
p2 = -5.5801 0.0 -1.7472
```

在 2tsc.out 可以看到程序执行完毕的输出：

```
dir '2d-figures','3d-figures','ori_data_MP' ready. analysing the thermodynamic_
↳stability of Ga2O3.
The stability of Ga2O3 is: True.
key phases of Ga2O3 are: Ga O2 .
key phases of H doped Ga2O3 are: H2 GaHO2 .
analysing of Ga2O3 is done.
sub-module of tsc: 'auto thermodynamic calculation' ends successfully.
-----
DASP-TSC finished
```

对于三元以上的体系，TSC 模块将输出稳定区域图像，及稳定区域各端点处的化学势。

5.3.3. 缺陷形成能和转变能级计算 DEC

5.3.3.1. 运行 DEC 模块

在上一步使用命令 *dasp 2* 执行 TSC 模块时，会生成 *doping-Ga2O3/tsc* 目录，并在该目录中产生 *2tsc.out* 文件。等待程序执行完毕，*2tsc.out* 有相应的完成标志。打开 *doping-Ga2O3/dasp.in*，确认化学势已被程序自动输入。

确认 TSC 模块完成后，回到 *doping-Ga2O3* 目录，使用命令 *dasp 3* 执行 DEC 模块。DEC 模块会在第一步已经生成的 *dec* 目录中继续输出相关文件，包括缺陷结构，缺陷目录，以及运行日志文件 *3dec.out*。等待程序完成期间无需额外操作。

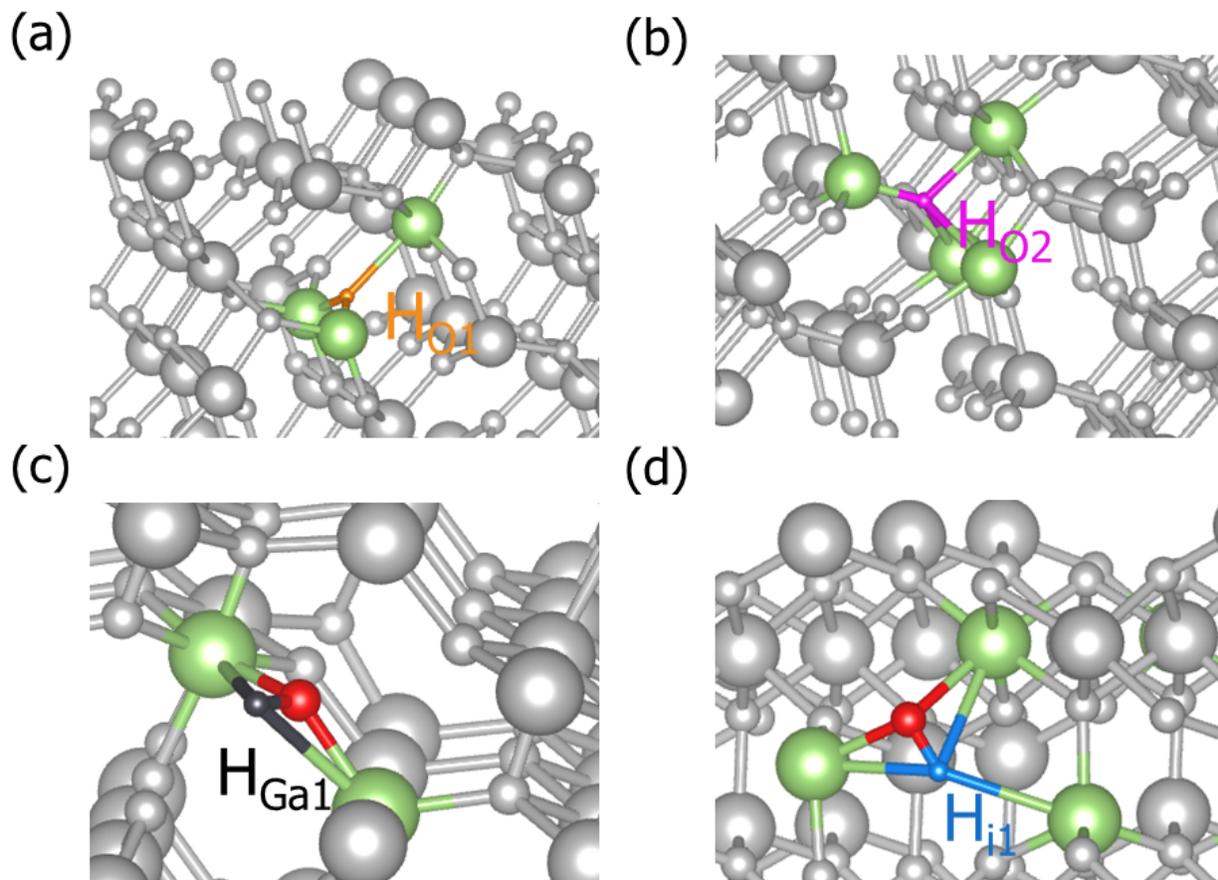
5.3.3.2. DEC 模块运行流程

产生缺陷结构：

根据 *dasp.in* 中的参数 *doping = T* 和 *impurity = H*，DEC 模块将产生 Ga2O3 的掺杂 H 的缺陷，即生成 *doping-Ga2O3/dec/Doping_H* 计算目录，在其下面分别有替位缺陷 *H_Ga*，*H_O*，间隙位缺陷 *H_i* 的缺陷结构和目录。根据对称性判断，Ga2O3 晶格中存在两种不等价的 Ga 原子，但存在三种不等价的 O 原子，因此 *H_Ga* 缺陷构型有两种，*H_O* 缺陷构型有三种，*H_i* 的缺陷构型数量由用户输入参数决定。

```
cd dec/Doping_H/  
ls  
Doping_H.list  H_Ga1  H_Ga2  H_i  H_O1  H_O2  H_O3  host
```

将部分缺陷的晶体结构拖入晶体可视化软件，如下图所示。



DASP 产生的掺杂 H 的 Ga₂O₃ 的部分缺陷结构。

同时，可在 3dec.out 看到 DEC 模块的输出如下：

```
##### Neutral Defect module start #####
Make doping defect directory Doping_H
Generate host directory in Doping_H
Start generating neutral doping_H antisite defect
Generate neutral defect at: H_Ga1/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: H_Ga2/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: H_O1/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: H_O2/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: H_O3/initial_structure/q0
Neutral doping_H substitution defect generation completed
Start generating neutral doping_H interstitial defect
Generate neutral defect at: H_i/random1/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: H_i/random2/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: H_i/random3/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: H_i/random4/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: H_i/random5/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: H_i/random6/initial_structure/q0
Neutral doping_H interstitial defect generation completed

##### Neutral Defect module end #####
```

可以看到，DEC 模块目前只产生了所有缺陷电中性 ($q=0$) 的计算目录。

提交各缺陷 $q=0$ 计算任务：

待中性缺陷的结构及其目录产生完毕后，DEC 模块将调用 VASP 对其进行 PBE 优化和 HSE 总能的计算（对应于 `dasp.in` 中 `level = 2` 的参数），此步骤等待时间较长。可随时检查 `3dec.out` 文件。`3dec.out` 中的相关信息如下所示：

```
Job 598.host5 submitted: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga203/H_Ga1/initial_structure/
↪q0
Job 600.host5 submitted: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga203/H_Ga2/initial_structure/
↪q0
Job 602.host5 submitted: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga203/H_O1/initial_structure/q0
Job 604.host5 submitted: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga203/H_O2/initial_structure/q0
Job 606.host5 submitted: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga203/H_O3/initial_structure/q0
...
Succeed job 602.host5: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga203/H_O1/initial_structure/q0
Succeed job 600.host5: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga203/H_Ga2/initial_structure/q0
Succeed job 598.host5: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga203/H_Ga1/initial_structure/q0
Succeed job 604.host5: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga203/H_O2/initial_structure/q0
Succeed job 606.host5: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga203/H_O3/initial_structure/q0
...
```

产生带电缺陷的计算目录：

等待所有（除能量较高的间隙缺陷）电中性的计算完成之后，程序将根据中性缺陷的计算结果，判断各缺陷的价态范围，从而生成各带电缺陷的目录及文件，对于计算错误（`undo`, `failed`, `not converged`）或者不进行后续计算（`skip`）的缺陷，会进行提示。`3dec.out` 中的相关信息如下所示：

```
##### Ionized Defect module start #####
Start generating ionized defects
Ionized defect path: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga203/H_O1/initial_structure/q+1
Ionized defect path: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga203/H_O1/initial_structure/q+2
Ionized defect path: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga203/H_O1/initial_structure/q+3
Ionized defect path: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga203/H_O1/initial_structure/q+4
Ionized defects generation completed
Start generating ionized defects
Ionized defect path: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga203/H_O2/initial_structure/q+1
Ionized defect path: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga203/H_O2/initial_structure/q+2
Ionized defect path: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga203/H_O2/initial_structure/q+3
Ionized defect path: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga203/H_O2/initial_structure/q+4
Ionized defects generation completed
The static calculation of /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga203/H_i/random3/initial_
↪structure/q0/static is skipped, skip ionized defect generation
...
```

提交各缺陷 $q \neq 0$ 的计算任务：

待带电缺陷的结构及其目录产生完毕后，DEC 模块将调用 VASP 对其进行 PBE 优化和 HSE 总能的计算（对应于 `dasp.in` 中 `level = 2` 的参数），此步骤的等待时间比 3.2.2 的更长。`3dec.out` 中的相关信息如下所示：

```
##### AutoRun - Ionized Defect module start #####
Job 659.host5 submitted: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga2O3/H_01/initial_structure/
↪q+2
Job 661.host5 submitted: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga2O3/H_01/initial_structure/
↪q+1
Job 663.host5 submitted: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga2O3/H_01/initial_structure/
↪q+3
Job 665.host5 submitted: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga2O3/H_01/initial_structure/q-
↪1
Job 667.host5 submitted: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga2O3/H_02/initial_structure/
↪q+2

...

Succeed job 659.host5: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga2O3/H_01/initial_structure/q+2
Succeed job 661.host5: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga2O3/H_01/initial_structure/q+1
Succeed job 663.host5: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga2O3/H_01/initial_structure/q+3
Succeed job 665.host5: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga2O3/H_01/initial_structure/q-1
Succeed job 667.host5: /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga2O3/H_02/initial_structure/q+2

...
```

计算带电缺陷的修正：

所有的带电缺陷（除能量较高的间隙缺陷）的计算完成后，DEC 模块将计算 FNV 修正（根据 `dasp.in` 中 `correction = FNV` 的参数），并计算其缺陷形成能和转变能级。由于之前计算错误（`undo`, `failed`, `not converged`）或者不进行后续计算（`skip`）的缺陷的报错信息，每个缺陷各价态的修正量和形成能的具体数值，都记录在 `3dec.out` 中：

```
...
The formation energy (neutral) of H_01 at p1 is 1.84 eV
The formation energy (neutral) of H_01 at p2 is 7.42 eV
The FNV correction (q = 2) E_correct = -0.247 eV
The transition level (0/2+) above VBM: 2.627 eV
The FNV correction (q = 1) E_correct = 0.082 eV
The transition level (0/+) above VBM: 4.818 eV
The FNV correction (q = 3) E_correct = -0.075 eV
The transition level (0/3+) above VBM: 1.739 eV
The FNV correction (q = -1) E_correct = -0.056 eV
The transition level (-/0) above VBM: 4.769 eV

...

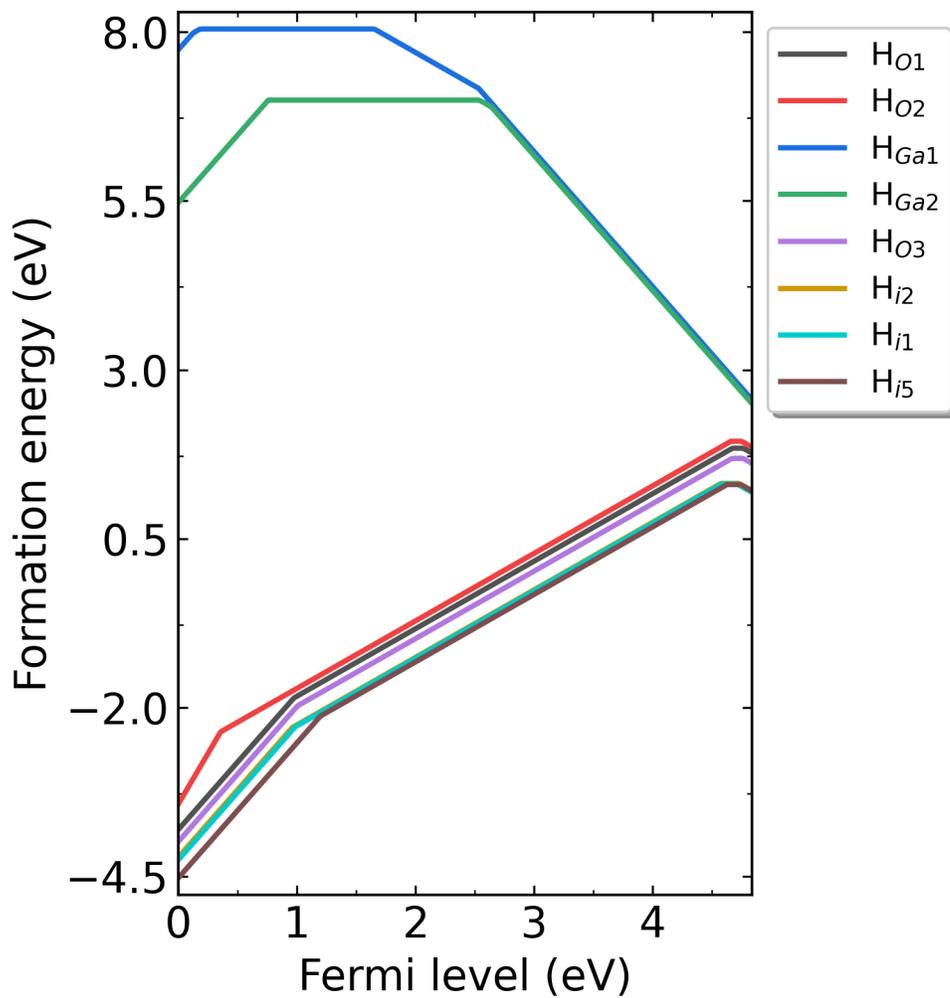
The static calculation of /data2/home/chensy/zzn/doping-Ga2O3/dec/Doping_H/H_i/
↪random3/initial_structure/q0/static is skipped, skip formation energy calculation

...
```

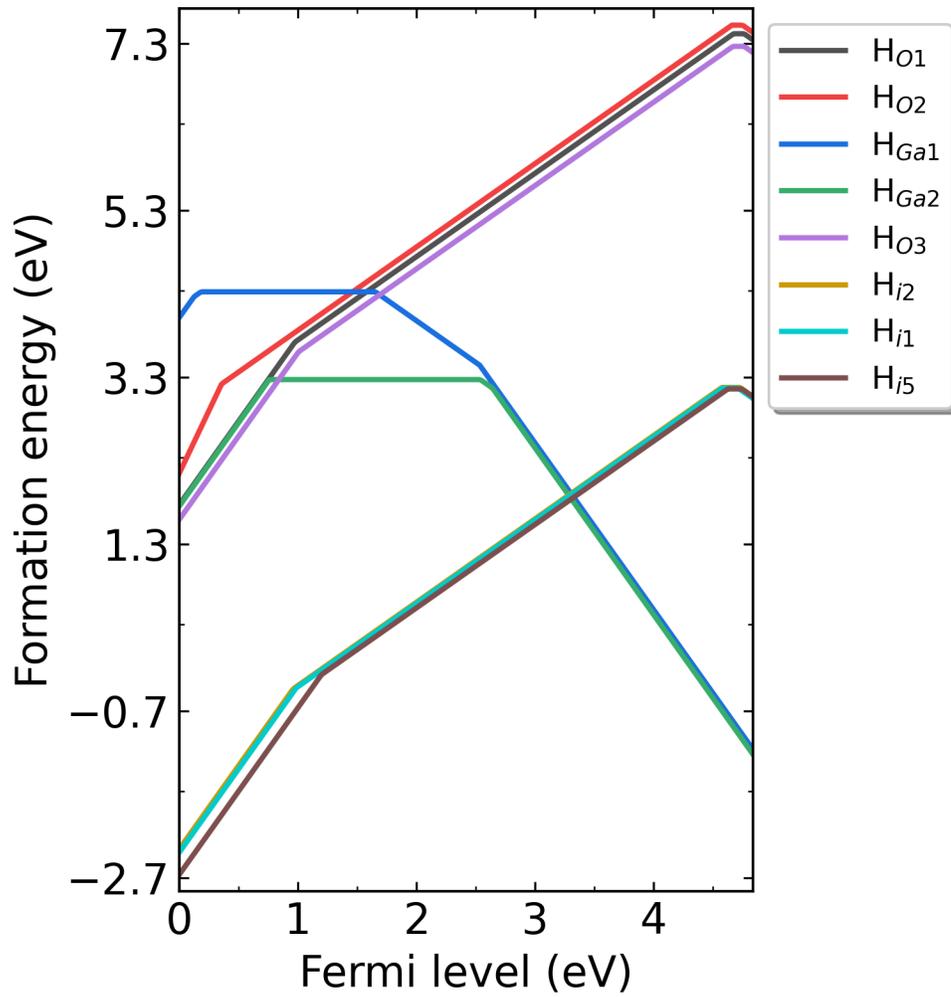
所有的形成能和转变能级的数据，也都记录在各缺陷目录下的 `defect.log` 文件中。

输出形成能图像：

最后，DEC 模块利用所有修正过后的 Ga₂O₃ 在两个化学势处的缺陷形成能，自动输出缺陷形成能 v.s. 费米能级的图像。如下图所示：

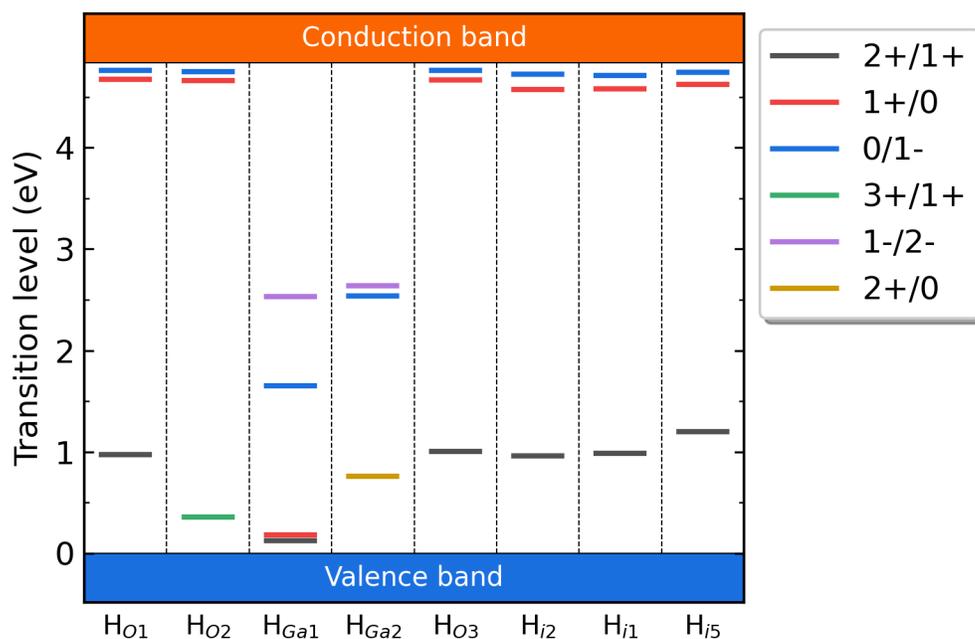


掺杂 H 的 Ga₂O₃ 在 p1 处 (Ga-rich) 的缺陷形成能随费米能级的变化。



掺杂 H 的 Ga₂O₃ 在 p2 处 (O-rich) 的缺陷形成能随费米能级的变化。

同时也会输出各缺陷转变能级的图像。如下图所示：



掺杂 H 的 Ga₂O₃ 各缺陷的转变能级。

5.3.4. 缺陷浓度和费米能级计算 DDC

5.3.4.1. 运行 DDC 模块

在 DEC 模块计算完成后，回到 doping-Ga₂O₃ 目录，使用命令 *dasp 4* 执行 DDC 模块。等待期间无需额外操作。

5.3.4.2. DDC 模块运行流程

缺陷数据汇总：

DDC 模块首先将根据 DEC 模块的输出结果判断哪些缺陷已经计算完毕，并将这些所有的缺陷全部考虑进 DDC 的计算。随后自动搜寻各缺陷输出的形成能、转变能级、简并因子等信息。将所有的数据汇总，写入 DefectParams.txt 文件中。

此为 DDC 模块的程序日志 4ddc.out：

```
##### Collecting information from DEC #####
Read defect types from DEC calculation successfully.
Defects considered in DDC calculation: ['H_O1', 'H_O2', 'H_Ga1', 'H_Ga2', 'H_O3', 'H_
↪i-2', 'H_i-1', 'H_i-5']
```

(续下页)

(接上页)

```

Chemical potentials change from p1 to p2.
Calculate gq for defect in each charge state.
Calculate Nsites for H_O1: 5.727808e+22 cm^-3.
Calculate Nsites for H_O2: 5.727808e+22 cm^-3.
Calculate Nsites for H_Ga1: 3.818539e+22 cm^-3.
Calculate Nsites for H_Ga2: 3.818539e+22 cm^-3.
Calculate Nsites for H_O3: 5.727808e+22 cm^-3.
Calculate Nsites for H_i-2: 3.182116e+22 cm^-3.
Calculate Nsites for H_i-1: 3.182116e+22 cm^-3.
Calculate Nsites for H_i-5: 3.182116e+22 cm^-3.
##### Collecting information from DEC #####

```

此为 DefectParams.txt 文件:

```

1000 300
0.230000 4.210000
4.836382
H_O1 5.727808e+22 2 4.818 1 2.627 2 1.739 1 x x 4.769 1 x x x x x x 1.840000 7.420000
H_O2 5.727808e+22 2 4.812 1 2.461 2 1.811 1 1.36 2 4.768 1 x x x x x x 1.942000 7.
  ↳522000
H_Ga1 3.818539e+22 1 0.466 2 0.373 1 0.332 2 0.336 1 1.41 2 1.647 1 2.779 2 3.312 1 8.
  ↳045000 4.325000
H_Ga2 3.818539e+22 1 0.857 2 0.756 1 0.571 2 0.374 1 2.307 2 2.163 1 3.112 2 3.554 1
  ↳6.993000 3.272000
H_O3 5.727808e+22 2 4.815 1 2.622 2 1.736 1 1.287 2 4.771 1 x x x x x x 1.688000 7.
  ↳268000
H_i-2 3.182116e+22 2 4.738 1 2.571 2 1.708 1 1.266 2 4.733 1 x x x x x x 1.318000 3.
  ↳178000
H_i-1 3.182116e+22 2 4.747 1 2.577 2 1.712 1 1.233 2 4.719 1 x x x x x x 1.311000 3.
  ↳171000
H_i-5 3.182116e+22 2 4.779 1 2.581 2 1.592 1 1.23 2 4.741 1 x x x x x x 1.301000 3.
  ↳160000

```

生长温度下自洽计算:

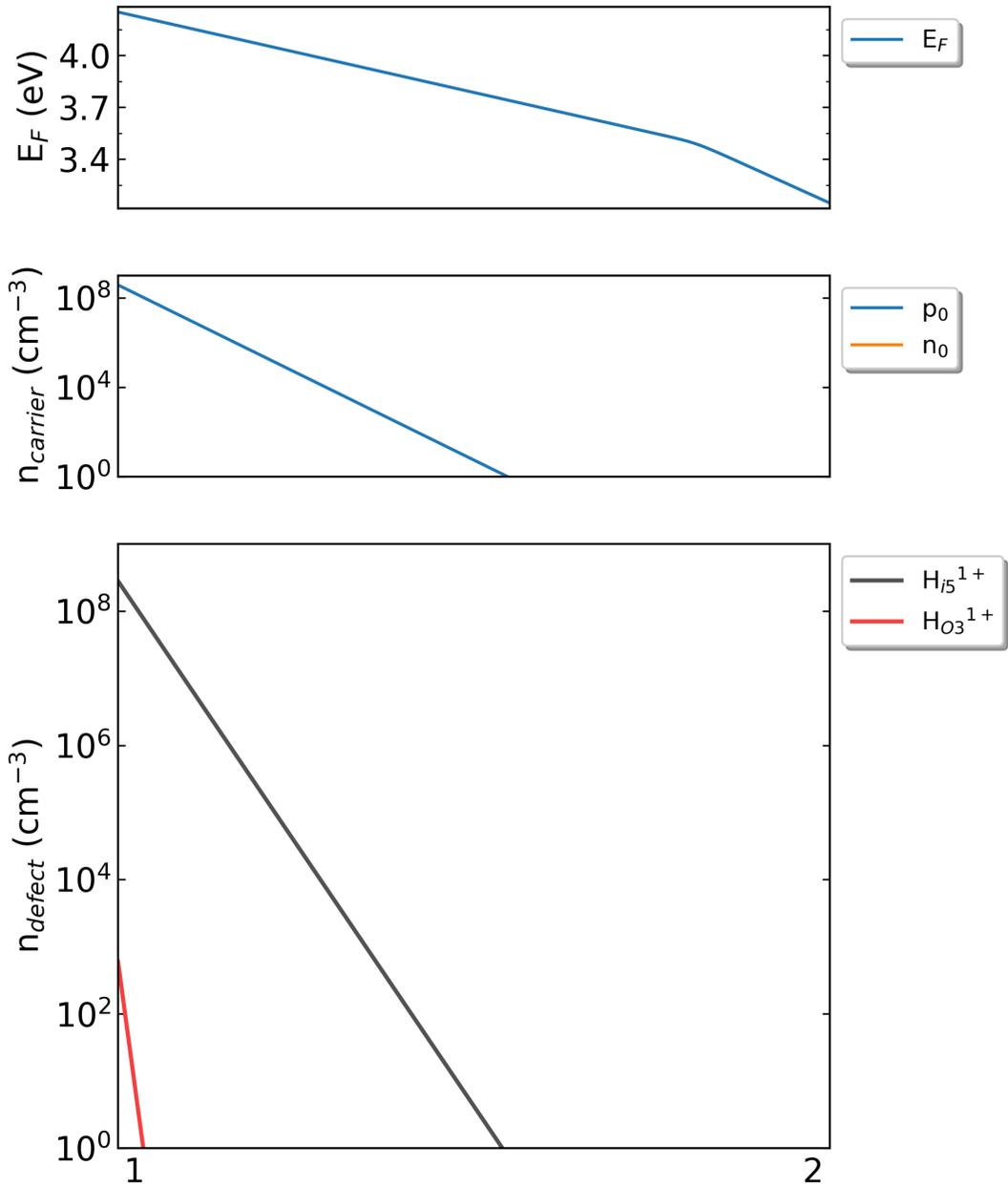
DDC 模块在 T=1000 K 的时候计算其缺陷浓度和载流子浓度, 并根据电中性条件自洽求解费米能级。

工作温度下自洽计算:

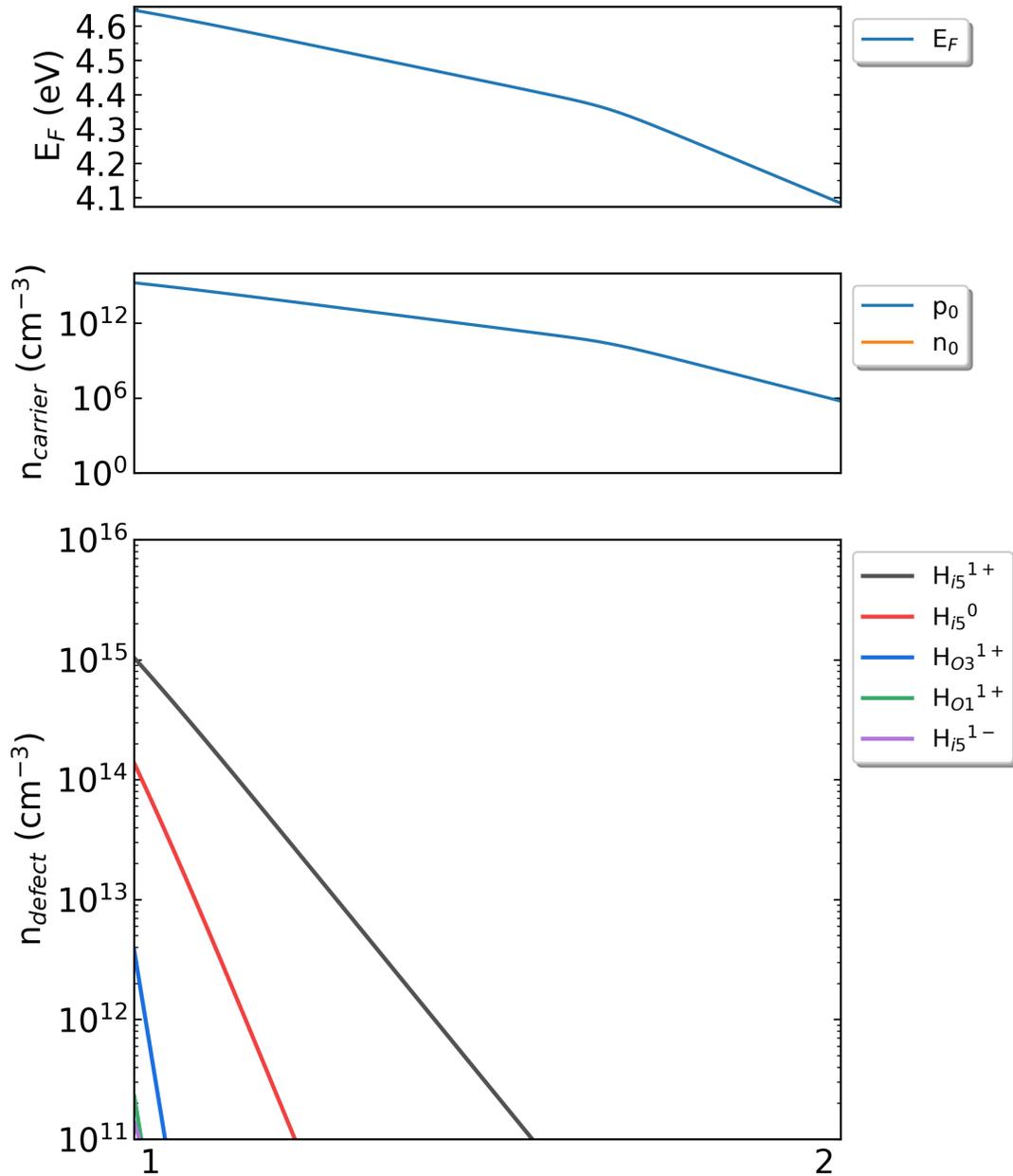
DDC 模块在 T=300 K 的时候重新分布每个缺陷各价态的浓度, 并根据电中性条件再次自洽求解费米能级。

输出缺陷浓度:

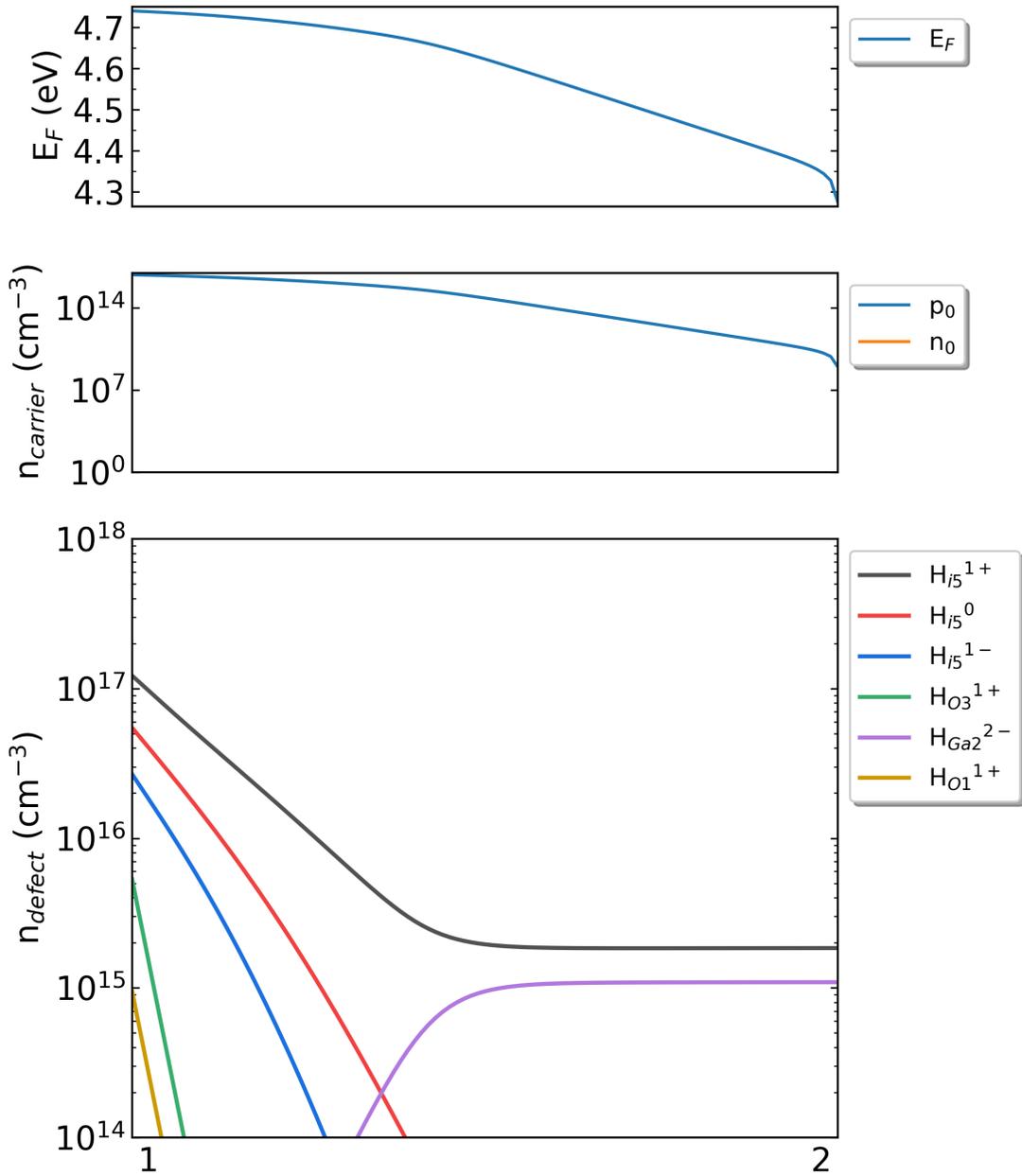
DDC 模块在 doping-Ga2O3/ddc 目录下, 输出三个文件: 费米能级文件 Fermi.dat, 载流子浓度文件 Carrier.dat, 缺陷浓度文件 Defect_charge.dat。可使用 Origin 画图。此外, DDC 模块会自动根据三个文件画图, 产生 density.png 文件。如下图所示:



生长温度为 300K 时，掺杂 H 的 Ga₂O₃ 从 p1 (Ga-rich) 到 p2 (O-rich) 的费米能级、载流子浓度、缺陷浓度。



生长温度为 650K 时，掺杂 H 的 Ga₂O₃ 从 p1 (Ga-rich) 到 p2 (O-rich) 的费米能级、载流子浓度、缺陷浓度。



生长温度为 1000K 时，掺杂 H 的 Ga₂O₃ 从 p1 (Ga-rich) 到 p2 (O-rich) 的费米能级、载流子浓度、缺陷浓度。

5.4. ZnGeP2 的本征缺陷计算

ZnGeP2 是一种非线性光学材料，但是其带隙内存在的较多光吸收峰限制了其应用，实验上认为这些吸收与点缺陷相关。因此，有必要对 ZnGeP2 的点缺陷性质开展理论计算，分析不同制备环境下其吸收峰的来源。以下开始为使用 DASP 软件包计算 ZnGeP2 本征点缺陷的实例：

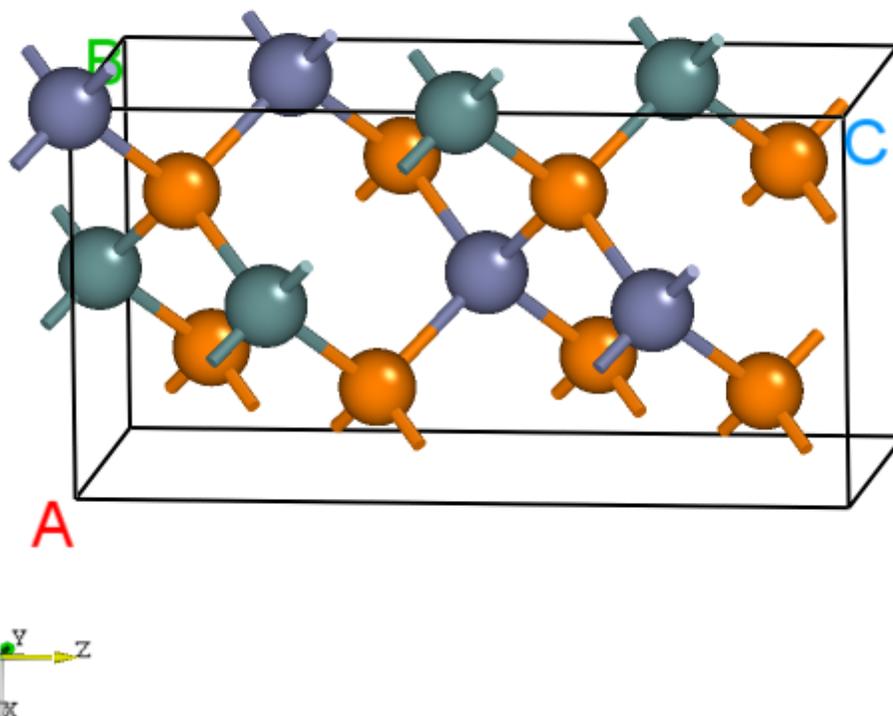
5.4.1. 准备计算 PREPARE

5.4.1.1. 准备 POSCAR 与 dasp.in

获得 ZnGeP2 材料的结构文件 POSCAR，使用 VASP 优化其晶格常数，或修改其晶格常数从而匹配实验值（此步骤由用户自行完成）。显示如下：

```
Zn4 Ge4 P8
1.0
5.468          0.0000000000    0.0000000000
0.0000000000    5.468          0.0000000000
0.0000000000    0.0000000000    10.745
Zn   Ge   P
4    4    8
Direct
0.0000000000    0.5000000000    0.2500000000
0.0000000000    0.0000000000    0.0000000000
0.5000000000    0.0000000000    0.7500000000
0.5000000000    0.5000000000    0.5000000000
0.5000000000    0.0000000000    0.2500000000
0.5000000000    0.5000000000    0.0000000000
0.0000000000    0.5000000000    0.7500000000
0.0000000000    0.0000000000    0.5000000000
0.2500000000    0.754127026    0.3750000000
0.745872974    0.7500000000    0.1250000000
0.254126996    0.2500000000    0.1250000000
0.7500000000    0.245873004    0.3750000000
0.7500000000    0.254126996    0.8750000000
0.245873004    0.2500000000    0.6250000000
0.754127026    0.7500000000    0.6250000000
0.2500000000    0.745872974    0.8750000000
```

在晶体可视化软件中如图 1 所示。

ZnGeP₂ 的晶体结构。

在 `dasp.in` 中写入必要参数

```
##### Job Scheduling #####
cluster = SLURM      # (job scheduling system)
node_number = 4     # (number of node)
core_per_node = 32  # (core per node)
queue = normal      # (name of queue/partition)
max_time = 24:00:00 # (maximum time for a single DFT calculation)
vasp_path_dec = /opt/vasp.5.4.4/bin/vasp_gam # (path of VASP)
vasp_path_tsc = /opt/vasp.5.4.4/bin/vasp_std
vasp_path_cdc=/opt/vasp-optics/bin/vasp_gam
job_name = submit_job # (name of script)
potcar_path = /opt/POT/potpaw_PBE # (path of pseudopotentials)
max_job = 5

##### TSC Module #####
database_api = ***** # (str-list type)

##### DEC Module #####
level = 2 # (level=1: PBE+PBE; level=2: PBE+HSE; level=3: HSE+HSE)
```

(续下页)

(接上页)

```

min_atom = 180
max_atom = 200
intrinsic = T # (default: T)
correction = FNV # (default: none)
epsilon = 12.3
Eg_real = 2.06 # (experimental band gap)

##### DDC Module #####
ddc_temperature = 1300 300
ddc_mass = 0.36 0.54
ddc_path = 1 2

##### CDC Module #####
cdc_defect = Ge_Zn1
cdc_job = pl / radiative_rate
cdc_charge = 0 1
cdc_band = 864 865
cdc_temperature = 300
spin_channel = 2
refractive_index = 2.38

```

接下来将对 `dasp.in` 中所有列出的参数进行说明。

```

cluster = SLURM
# 表示使用集群的队列系统为 SLURM

```

```

node_number = 4
# 对于每个单独的计算，使用4个节点

```

```

core_per_node = 32
# 对于每个节点，使用32个核。因此对于每个单独的计算，总共使用4*32=128核

```

```

queue = normal
# 使用名为"normal"的队列进行计算。因此，在设置dasp.in参数之前，需要确认超算/
→ 集群上的队列名、节点、核数

```

```

max_time = 24:00:00 # (maximum time for a single DFT calculation)
# 每个单独的计算所允许的最大时间为24小时，可任意设置。

```

```

vasp_path_dec = /opt/vasp.5.4.4/bin/vasp_gam # (path of VASP)
vasp_path_tsc = /opt/vasp.5.4.4/bin/vasp_std
vasp_path_cdc = /opt/vasp-optics/bin/vasp_gam
#_

```

→对于TSC的计算，采用std版的VASP。对于DEC的单k点计算，采用gam版的VASP。CDC计算中会调用指定gam版的VASP。

```

job_name = submit_job # (name of script)
# 提交任务的脚本，命名为"submit_job"，可任意设置。

```

```

potcar_path = /opt/POT/potpaw_PBE # (path of pseudopotentials)
# POTCAR的路径

```

```
max_job = 5
# 允许同时在跑的任务最大数
```

```
database_api = ***** # (str-list type)
# 用于访问Materials Project数据库
```

```
level = 2 # (level=1: PBE+PBE; level=2: PBE+HSE; level=3: HSE+HSE)
# 对于超胞, 使用PBE优化其原子位置, 使用HSE计算其总能
```

```
min_atom = 180
max_atom = 200
# 我们希望生成的超胞大小在180-200个原子之间, 且尽量使a=b=c, a1b1c1
```

```
intrinsic = T # (default: T)
# 产生本征缺陷, V_Zn V_Ge V_P Zn_Ge Zn_P Ge_Zn Ge_P P_Zn P_Ge Zn_i Ge_i P_i
```

```
correction = FNV # (default: none)
# 带电缺陷的修正方案采用FNV修正
```

```
epsilon = 12.3
# ZnGeP2的介电常数为12.3
```

```
Eg_real = 2.06 # (experimental band gap)
# ZnGeP2的实验带隙值约为2.06 eV
→ eV, DASP将根据此数据调整AEXX参数, 从而使得无缺陷超胞的带隙值等于2.06 eV
```

```
ddc_temperature = 1300 300
# 设置生长温度为1300 K, 工作温度为300 K
```

```
ddc_mass = 0.36 0.54
# 设置电子有效质量为0.36, 空穴有效质量为0.54
```

```
ddc_path = 1 2
# 设置DDC计算的化学势路径, 1 2 对应dasp.in中第一个化学势 (p1) 到第二个化学势 (p2)
```

```
cdc_defect = Ge_Zn1
# 计算Ge_Zn1缺陷的相关性质
```

```
cdc_job = pl / radiative_rate
# 计算PL谱/辐射俘获系数
```

```
cdc_charge = 0 1
# 缺陷态从中性态转为电荷量为+q的电离态, 为空穴跃迁
```

```
cdc_band = 864 865
# 空穴载流子跃迁, 从价带顶跃迁至缺陷态上, 即第864条能带跃迁至第865条能带
```

```
cdc_temperature = 300
# CDC模块计算300K下的缺陷性质
```

```
spin_channel = 2
# 载流子自旋向下
```

```
refractive_index = 2.38
# 材料的折射率为2.38
```

5.4.1.2. 使用 DASP 产生必要输入文件

新建目录 ZnGeP2，在./ZnGeP2/目录内同时准备好以上的 POSCAR 文件与 dasp.in 文件，执行 `dasp 1`，即可启动 PREPARE 模块，此后无需额外操作。DASP 会输出 `1prepare.out` 文件记录程序的运行日志。

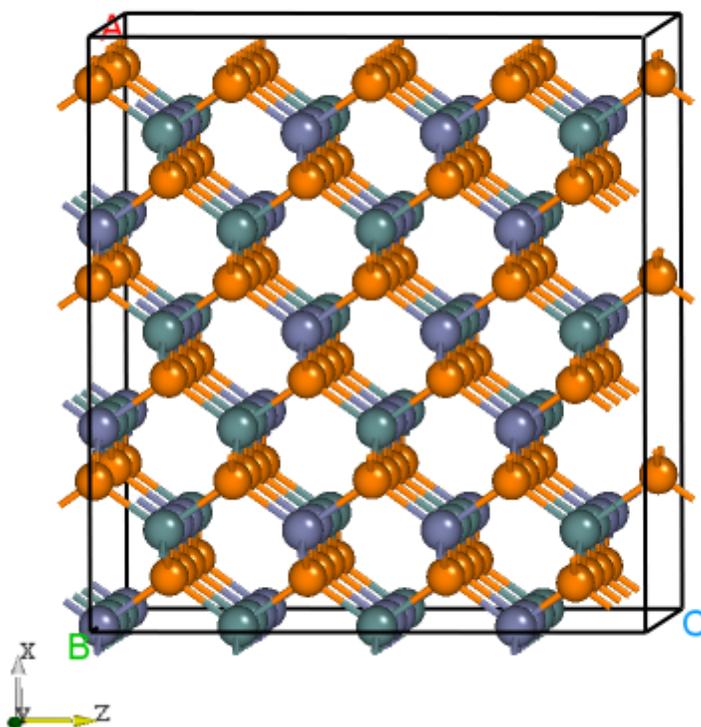
5.4.1.3. PREPARE 模块运行流程

产生超胞：

首先程序将根据 `min_atom=180` 和 `max_atom=200` 的参数，自动寻找最优的扩胞方案（即尽量使 `a=b=c` 且 `a⊥b⊥c`），并给出超胞的 POSCAR 文件。以下为 ZnGeP2 原胞扩成的超胞 `POSCAR_nearlycube`：

```
Cubic_cell
1.0
16.4040000000 0.0000000000 0.0000000000
0.0000000000 15.3313770093 0.0000000000
0.0000000000 0.2701043094 15.3289975100
Zn Ge P
48 48 96
Direct
0.0000000000 1.0000000000 0.2500000000
0.0000000000 0.0000000000 0.0000000000
0.1666666666 0.6250000000 0.3750000000
0.1666666666 0.8750000000 0.3750000000
...
```

得到的超胞结构如下图所示：



ZnGeP2 的超胞结构。

马德隆常数计算：

随后程序将根据产生的超胞文件，执行马德隆常数的计算，用来描述点电荷与均匀背景电荷的库伦相互作用。

以上两步计算完成，可观察 1prepare.out 的输出如下（其中 ***** 表示该任务的计算 id）：

```
##### Prepare Files module start #####
Read the structure file POSCAR you provided
Get the refined cell POSCAR_refined from POSCAR
Generate the nearlycube cell POSCAR_nearlycube from POSCAR
Generate job script through dasp.in parameters
Generate single-point KPOINTS
Generate pseudopotential file POTCAR through potcar_dir you set
Generate commonly used vasp input file INCAR
Start the madelung constant calculation
Generate the madelung calculation directory
Generate madelung calculation POSCAR
Generate madelung calculation POTCAR
```

(续下页)

(接上页)

```

Generate madelung calculation INCAR
Generate madelung calculation KPOINTS
Generate madelung calculation job script
Job ***** submitted: /home/test/ZnGeP2/dec/madelung/static
Succeed job *****: /home/test/ZnGeP2/dec/madelung/static
The madelung constant calculation completed
The madelung constant = 2.833

```

HSE 交换参数计算:

程序将根据产生的超胞文件, 先做 $AEXX=0.25$ 和 $AEXX=0.3$ 的 *HSE* 静态计算, 从而根据斜率确定匹配 $Eg_{real} = 2.06$ 的 $AEXX$ 值。因此, 待计算完成后, 可见 ZnGeP2/dec/AEXX/目录内如下:

```

cd ./dec/AEXX
ls
0.25 0.26795555051593156 0.3 AEXX.list

```

这表明当 $AEXX=0.27$ (保留两位小数) 时, ZnGeP2 超胞的带隙值为 2.06 eV, 将参数写入 INCAR。同时从 1prepare.out 可以看到如下日志 (其中 ***** 表示该任务的计算 id):

```

Start the HSE parameter AEXX calculation
Job ***** submitted: /home/test/ZnGeP2/dec/AEXX/0.25/static
Job ***** submitted: /home/test/ZnGeP2/dec/AEXX/0.3/static
Succeed job *****: /home/test/ZnGeP2/dec/AEXX/0.25/static
Succeed job *****: /home/test/ZnGeP2/dec/AEXX/0.3/static
Job ***** submitted: /home/test/ZnGeP2/dec/AEXX/0.26795555051593156/static
Succeed job *****: /home/test/ZnGeP2/dec/AEXX/0.26795555051593156/static
The HSE parameter AEXX calculation completed
The HSE parameter AEXX = 0.27
level = 2: Generate PBE relax vasp input file INCAR-relax
level = 2: Generate HSE static vasp input file INCAR-static

```

host 超胞原子位置的优化:

PREPARE 模块最后一步将根据 $level=2$ (即 PBE 优化) 优化超胞内所有的原子位置。可见 ZnGeP2/dec/relax 目录。同时也可以从 1prepare.out 看到 DASP 运行结束的标志, 并告诉我们下一步需要做 TSC 模块的计算 (其中 ***** 表示该任务的计算 id)。

```

Start the POSCAR_nearlycube relax calculation
Generate the POSCAR_nearlycube relax directory
Job ***** submitted: /home/test/ZnGeP2/dec/relax
Succeed job *****: /home/test/ZnGeP2/dec/relax
The POSCAR_nearlycube relax calculation completed
Get the final structure POSCAR_final

##### Prepare Files module end #####

```

(续下页)

(接上页)

```
DASP-PREPARE finished, please run DASP-TSC next
```

5.4.2. 热力学稳定性和元素化学势计算 TSC

5.4.2.1. 运行 TSC 模块

在上一步使用命令 `dasp 1` 执行 PREPARE 模块时，会生成 `ZnGeP2/dec` 目录，并在该目录中产生 `1prepare.out` 文件。等待程序执行完毕，`1prepare.out` 有相应的完成标志。进入 `ZnGeP2/dec` 目录。确认 `INCAR-relax`，`INCAR-static` 文件中的参数是可行的。（用户可修改 `INCAR`，DASP 将根据此目录中的 `INCAR` 做后续的计算）

确认 PREPARE 模块完成后，回到 `ZnGeP2` 目录，使用命令 `dasp 2` 执行 TSC 模块。同样地，TSC 模块会在 `ZnGeP2` 目录中生成名为 `tsc` 的目录，里面记录了 TSC 程序的计算输出，包括各计算目录以及运行日志文件 `1prepare.out`。等待程序完成期间无需额外操作。

5.4.2.2. TSC 模块运行流程

host 结构的总能计算（与 *MP* 参数保持一致）：

TSC 模块将使用与 Materials Project 数据库提供的输入参数（`INCAR`，`KPOINTS`，`POTCAR`）来对用户给定的原胞做结构优化和静态计算，该计算得到的总能与 *MP* 数据库的总能是可比的。此步骤是为了得到影响 `ZnGeP2` 稳定性的 **关键杂相**。通过目录可以看到：

```
cd tsc
cd ZnGeP2/
ls
relaxation1 relaxation2 static
```

从 `ZnGeP2/tsc/2tsc.out` 中也可以看到程序的运行日志，即产生输入文件、`relaxation1`、`relaxation2`、`static`、数据提取等步骤。

关键杂相判断：

TSC 模块将搜寻 *MP* 数据库上所有与 `ZnGeP2` 相竞争的杂项，通过 DFT 计算的 `ZnGeP2` 的总能与 *MP* 数据库中杂相的总能，判断出 `ZnGeP2` 是 **稳定的**。

随后，程序将计算获取影响 `ZnGeP2` 稳定性最关键的杂相，本例中包括 `Ge`，`P`，`Zn3P2`，`ZnP2` 和 `Zn`。在 `2tsc.out` 中可看到相关的信息：

```
...
analysing the thermodynamic stability of ZnGeP2.
key phases of ZnGeP2 are: Ge P Zn3P2 ZnP2 Zn .
file key_phases_info_recalc.yaml generated.
analysing of ZnGeP2 is done.
...
```

host 与杂相结构的总能计算（*PREPARE* 模块确定的参数）：

在确定关键杂相后，TSC 模块将使用 *PREPARE* 模块确定的参数（`AEXX`）计算 `ZnGeP2`，`Ge`，`P`，`Zn3P2`，`ZnP2` 和 `Zn` 的总能。`2tsc.out` 如下：

```
...
Job ***** submitted: /home/test/ZnGeP2/tsc/ZnGeP2/static_recalc
```

(续下页)

(接上页)

```

Job ***** submitted: /home/test/ZnGeP2/tsc/Ge/static_recalc
Job ***** submitted: /home/test/ZnGeP2/tsc/P/static_recalc
Job ***** submitted: /home/test/ZnGeP2/tsc/Zn3P2/static_recalc
Job ***** submitted: /home/test/ZnGeP2/tsc/ZnP2/static_recalc
Job ***** submitted: /home/test/ZnGeP2/tsc/Zn/static_recalc
Succeed job *****: /home/test/ZnGeP2/tsc/ZnGeP2/static_recalc
Succeed job *****: /home/test/ZnGeP2/tsc/Ge/static_recalc
Succeed job *****: /home/test/ZnGeP2/tsc/P/static_recalc
Succeed job *****: /home/test/ZnGeP2/tsc/Zn3P2/static_recalc
Succeed job *****: /home/test/ZnGeP2/tsc/Zn/static_recalc
Succeed job *****: /home/test/ZnGeP2/tsc/ZnP2/static_recalc
...

```

化学势的计算:

根据 DFT 计算的总能, 计算 ZnGeP2 的形成能和化学势稳定区间, TSC 模块给出 4 个化学势的端点值, 写入 dasp.in:

```

# 顺序与POSCAR中元素顺序一致, 即第一列是Zn, 第二列是Ge, 第三列是P。
E_pure = -2.0283 -5.9739 -7.3365
p1 = -0.1456 0.0 -0.4672
p2 = -1.08 0.0 0.0
p3 = -0.9207 -0.1593 0.0
p4 = -0.2252 -0.1593 -0.3478

```

在 2tsc.out 可以看到程序执行完毕的输出:

```

dir '2d-figures','3d-figures','ori_data_MP' ready. try to read file: 'calc_list.yaml
↪'.
analysing the thermodynamic stability of ZnGeP2.
key phases of ZnGeP2 are: Ge P Zn3P2 ZnP2 Zn .
analysing of ZnGeP2 is done.

DASP-TSC finished

```

对于三元与四元的化合物, TSC 模块将输出稳定区域图像, 及稳定区域各端点处的化学势。通过目录可以看到:

```

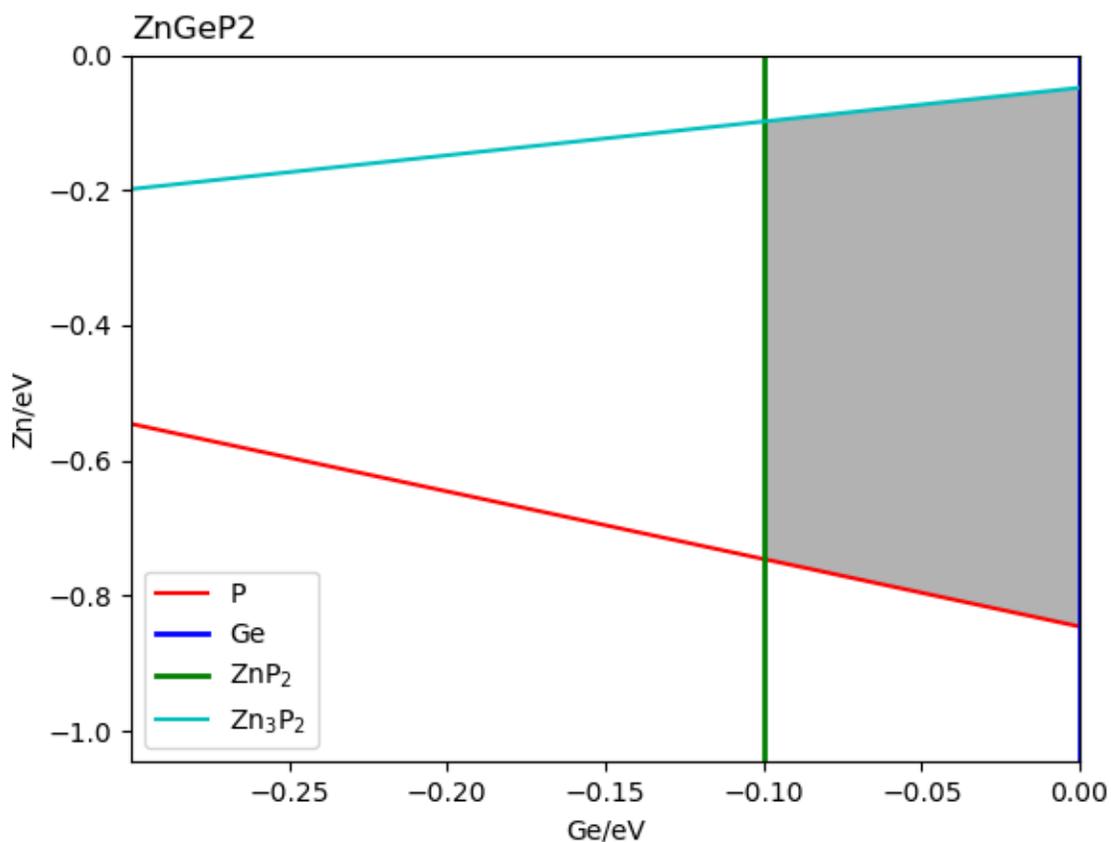
cd tsc
cd 2d-figures/
ls
fig-ZnGeP2.png fig-ZnGeP2_recalc.png stable_2d.out stable_recalc_2d.out

```

目录 ZnGeP2/tsc/2d-figures/ 中的四个文件分别是两次计算与分析过程中绘制的稳定区域图像以及图像中各端点处的化学势。

查看文件 stable_2d.out 与 fig-ZnGeP2.png。图 fig-ZnGeP2.png 的横纵坐标分别是图中所标识元素的化学势, 阴影区域则是目标化合物的稳定区域, 其边界的每一条线是相应所标识材料恰好处于形成与未形成的临界情况下的化学势曲线, 这是第一次计算与分析过程输出的图像。

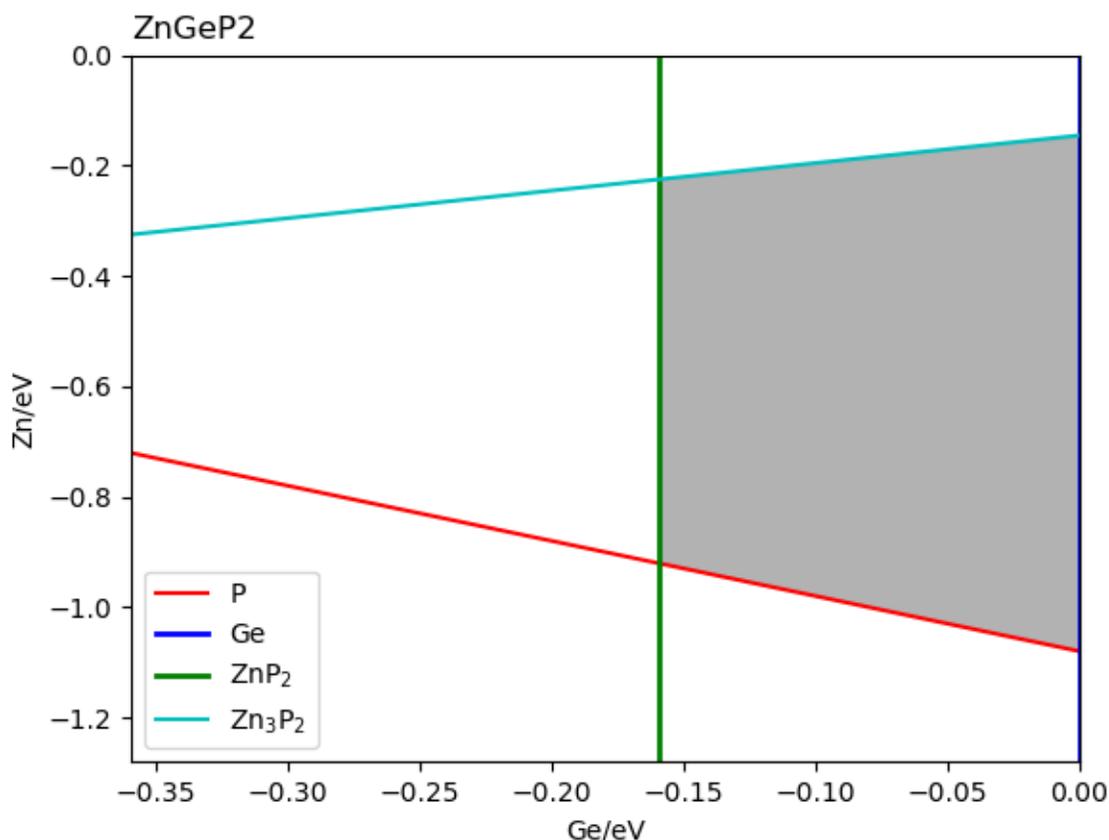
Ge	Zn	P
-0.0999	-0.7457	0
0	-0.8457	0
0	-0.0484	-0.3986
-0.0999	-0.0983	-0.3237



ZnGeP₂ 的稳定区域图 (来自 MP 数据库)。

查看文件 `stable_recalc_2d.out` 与 `fig-ZnGeP2_recalc.png`，这是第二次计算与分析过程输出的数据与图像。

Ge	Zn	P
-0.1593	-0.9207	0
0	-1.08	0
0	-0.1456	-0.4672
-0.1593	-0.2252	-0.3478



ZnGeP2 的稳定区域图（来自 DFT 计算）。

5.4.3. 缺陷形成能和转变能级计算 DEC

5.4.3.1. 运行 DEC 模块

在上一步使用命令 `dasp 2` 执行 TSC 模块时，会生成 `ZnGeP2/tsc` 目录，并在该目录中产生 `2tsc.out` 文件。等待程序执行完毕，`2tsc.out` 有相应的完成标志。打开 `ZnGeP2/dasp.in`，确认化学势已被程序自动输入。

确认 TSC 模块完成后，回到 `ZnGeP2` 目录，使用命令 `dasp 3` 执行 DEC 模块。DEC 模块会在第一步已经生成的 `dec` 目录中继续输出相关文件，包括缺陷结构，缺陷计算目录，以及运行日志文件 `3dec.out`。等待程序完成期间无需额外操作。

5.4.3.2. DEC 模块运行流程

产生缺陷结构：

为计算得到材料的缺陷性质，程序将根据用户在 `dasp.in` 中设置需要计算的缺陷类型生成相应的计算目录以及电中性的缺陷构型。

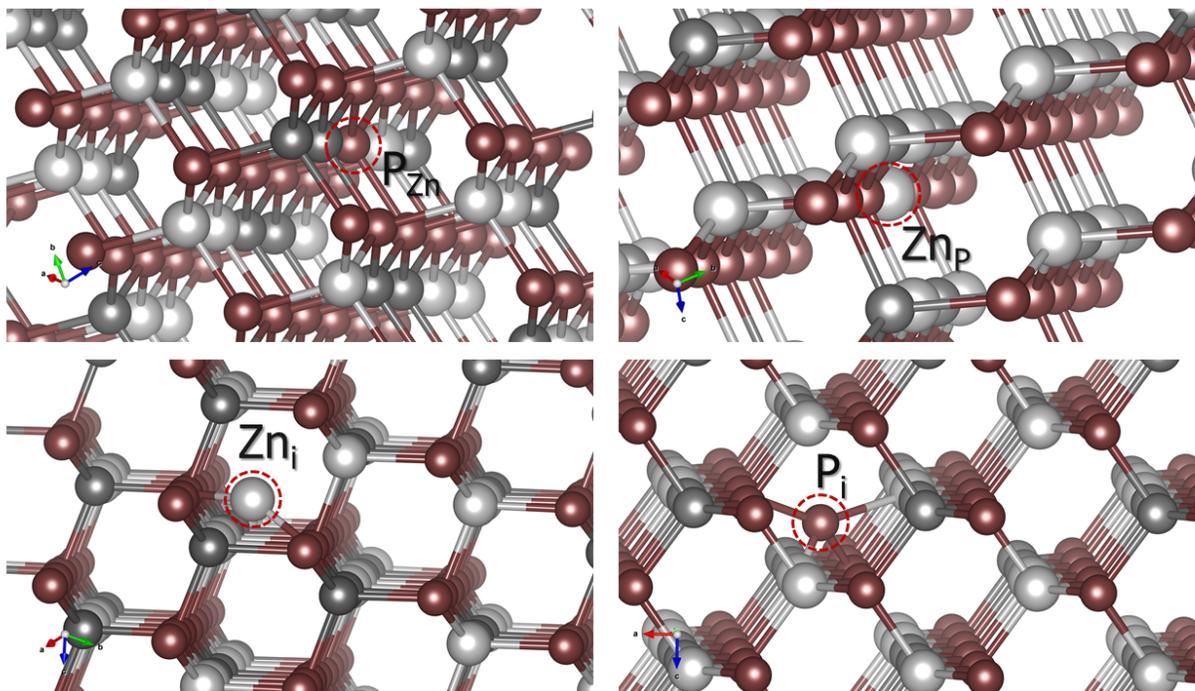
```
cd dec
cd Intrinsic_Defect
ls
Ge_i   Ge_Zn1  Intrinsic_Defect.list  P_i    V_Ge1  V_Zn1  Zn_i
Ge_P1  host     P_Ge1                   P_Zn1  V_P1   Zn_Ge1  Zn_P1
```

从文件 `3dec.out` 中可以看到如下日志：

```
##### Neutral Defect module start #####
Make intrinsic defect directory Intrinsic_Defect
Generate host directory in Intrinsic_Defect
Start generating neutral vacancy defect
Generate neutral defect at: V_Zn1/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: V_Ge1/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: V_P1/initial_structure/q0
Neutral vacancy defect generation completed
Start generating neutral intrinsic antisite defect
Generate neutral defect at: Ge_Zn1/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: P_Zn1/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: Zn_Ge1/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: P_Ge1/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: Zn_P1/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: Ge_P1/initial_structure/q0
Neutral intrinsic antisite defect generation completed
Start generating neutral intrinsic interstitial defect
Generate neutral defect at: Zn_i/random1/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: Zn_i/random2/initial_structure/q0
...
Generate neutral defect at: Ge_i/random1/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: Ge_i/random2/initial_structure/q0
...
Generate neutral defect at: P_i/random1/initial_structure/q0
Generate neutral defect at: P_i/random2/initial_structure/q0
...
Neutral intrinsic interstitial defect generation completed

##### Neutral Defect module end #####
```

产生的各类缺陷结构中，部分反位缺陷与可能的间隙位如下图所示：



ZnGeP2 超胞部分缺陷结构示意图。

提交各缺陷 $q=0$ 计算任务：

在建立好各类型的电中性缺陷计算目录与构型后，程序将自动补充第一性原理计算所需文件并依次提交计算任务，并使得同时计算的任务数不超过 `dasp.in` 中参数 `max_job` 的值。从文件 `3dec.out` 中可以看到如下日志：

```
##### AutoRun - Neutral Defect module start #####
Job ***** submitted: /data/home/test/Zn_Ge_P/DASP-test-0128/dec/Intrinsic_Defect/P_
↳Zn1/initial_structure/q0
Job ***** submitted: /data/home/test/Zn_Ge_P/DASP-test-0128/dec/Intrinsic_Defect/
↳Zn_P1/initial_structure/q0
Job ***** submitted: /data/home/test/Zn_Ge_P/DASP-test-0128/dec/Intrinsic_Defect/
↳Ge_P1/initial_structure/q0
Job ***** submitted: /data/home/test/Zn_Ge_P/DASP-test-0128/dec/Intrinsic_Defect/P_
↳Ge1/initial_structure/q0
Job ***** submitted: /data/home/test/Zn_Ge_P/DASP-test-0128/dec/Intrinsic_Defect/P_
↳i/random3/initial_structure/q0
Succeed job *****: /data/home/test/Zn_Ge_P/DASP-test-0128/dec/Intrinsic_Defect/Zn_
↳P1/initial_structure/q0
Job ***** submitted: /data/home/test/Zn_Ge_P/DASP-test-0128/dec/Intrinsic_Defect/P_
↳i/random1/initial_structure/q0
Succeed job *****: /data/home/test/Zn_Ge_P/DASP-test-0128/dec/Intrinsic_Defect/Ge_
↳P1/initial_structure/q0
...
##### AutoRun - Neutral Defect module end #####
```

产生带电缺陷的计算目录：

在中性缺陷计算完成后，程序将判断各缺陷可能的电离态数量，并进一步生成各电离态的计算目录与缺陷构型。

```
##### Ionized Defect module start #####
Start generating ionized defects
Ionized defect path: /data/home/test/Zn_Ge_P/DASP-test-0128/dec/Intrinsic_Defect/P_
↪Zn1/initial_structure/q-4
Ionized defect path: /data/home/test/Zn_Ge_P/DASP-test-0128/dec/Intrinsic_Defect/P_
↪Zn1/initial_structure/q-3
...
Ionized defects generation completed

##### Ionized Defect module end #####
```

提交各缺陷 $q \neq 0$ 的计算任务:

在建立好各类型的电离态缺陷计算目录与构型后, 程序将自动补充第一性原理计算所需文件并依次提交计算任务, 并使得同时计算的任务数不超过 `dasp.in` 中参数 `max_job` 的值。从文件 `3dec.out` 中可以看到如下日志:

```
##### AutoRun - Ionized Defect module start #####
Job ***** submitted: /data/home/test/Zn_Ge_P/DASP-test-0128/dec/Intrinsic_Defect/P_
↪Zn1/initial_structure/q-1
Job ***** submitted: /data/home/test/Zn_Ge_P/DASP-test-0128/dec/Intrinsic_Defect/P_
↪Zn1/initial_structure/q-4
Job ***** submitted: /data/home/test/Zn_Ge_P/DASP-test-0128/dec/Intrinsic_Defect/P_
↪Zn1/initial_structure/q-2
Job ***** submitted: /data/home/test/Zn_Ge_P/DASP-test-0128/dec/Intrinsic_Defect/P_
↪Zn1/initial_structure/q+3
Job ***** submitted: /data/home/test/Zn_Ge_P/DASP-test-0128/dec/Intrinsic_Defect/P_
↪Zn1/initial_structure/q-3
Succeed job *****: /data/home/test/Zn_Ge_P/DASP-test-0128/dec/Intrinsic_Defect/P_
↪Zn1/initial_structure/q-1
Job ***** submitted: /data/home/test/Zn_Ge_P/DASP-test-0128/dec/Intrinsic_Defect/P_
↪Zn1/initial_structure/q+1
...

##### AutoRun - Ionized Defect module end #####
```

计算带电缺陷的修正:

在各类型的电离态缺陷计算完成后, 程序将计算各类型缺陷的形成能、各电离态的转变能级, 在日志文件 `3dec.out` 中记录有各类缺陷在不同化学势情况下的形成能、能带对齐和镜像电荷修正项 (LZ/FNV), 以及不同电离态的转变能级。`dasp.in` 文件中提供了四种各元素的化学势取值情况, 因此有 `p1`, `p2`, `p3`, `p4` 四种形成能值。从文件 `3dec.out` 中可以看到如下日志:

```
##### Formation Energy module start #####
Start the formation energy calculation

The formation energy (neutral) of P_Zn1 at p1 is 3.993075
The formation energy (neutral) of P_Zn1 at p2 is 2.591475
The formation energy (neutral) of P_Zn1 at p3 is 2.750775
The formation energy (neutral) of P_Zn1 at p4 is 3.794075
The FNV correction (q = -1) E_correct = 0.0859854 eV
The transition level (-/0) above VBM: 1.3758
The FNV correction (q = -4) E_correct = 1.43843 eV
The transition level (4-/0) above VBM: 2.0373
...

##### Formation Energy module end #####
```

输出形成能图像：

在各类型缺陷形成能与转变能级的计算完成后，程序将自动生成在不同化学势情况下的缺陷形成能图像及数据，存于目录/dec/Formation_Energy_Intrinsic_Defect/中。

dasp.in 文件中提供了四种各元素的化学势取值情况，因此有四份图像与数据。

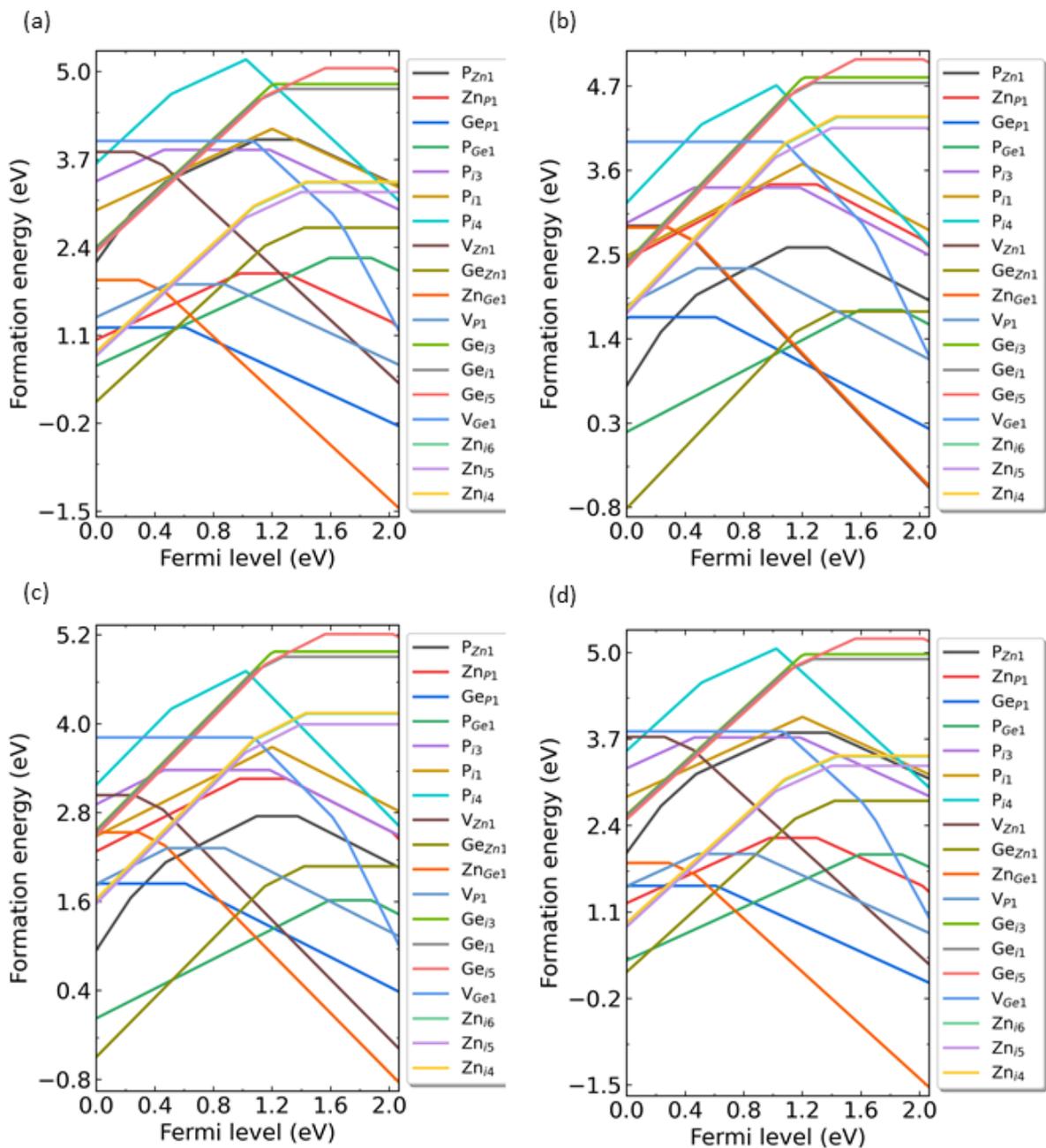
```
cd dec
cd Formation_Energy_Intrinsic_Defect/
ls
p1.dat p1.png p2.dat p2.png p3.dat p3.png p4.dat p4.png
```

用户可根据.dat 文件中的数据自行绘制图像，或参考程序自动绘制的.png 图像文件。从文件 3dec.out 中可以看到如下日志：

```
##### Plot Diagram module start #####
Start plotting the diagrams
Generate formation energy diagrams at p1: /data/home/test/Zn_Ge_P/DASP-test-0128/dec/
↳Formation_Energy_Intrinsic_Defect/p1.dat
Generate formation energy diagrams at p2: /data/home/test/Zn_Ge_P/DASP-test-0128/dec/
↳Formation_Energy_Intrinsic_Defect/p2.dat
Generate formation energy diagrams at p3: /data/home/test/Zn_Ge_P/DASP-test-0128/dec/
↳Formation_Energy_Intrinsic_Defect/p3.dat
Generate formation energy diagrams at p4: /data/home/test/Zn_Ge_P/DASP-test-0128/dec/
↳Formation_Energy_Intrinsic_Defect/p4.dat
Generate transition level diagram: /data/home/test/Zn_Ge_P/DASP-test-0128/dec/
↳Transition_Level_Intrinsic_Defect/tl.dat
All diagrams completed

##### Plot Diagram module end #####
```

程序自动绘制的四幅图像分别如下所示



ZnGeP₂ 各类缺陷在化学势点 (a) p1, (b) p2, (c) p3, (d) p4 处的形成能随费米能级的变化。

5.4.4. 缺陷浓度和费米能级计算 DDC

5.4.4.1. 运行 DDC 模块

在 DEC 模块计算完成后，回到 ZnGeP2 目录，使用命令 `dasp 4` 执行 DDC 模块。等待期间无需额外操作。

5.4.4.2. DDC 模块运行流程

缺陷数据汇总：

DDC 模块首先将根据 DEC 模块的输出结果判断哪些缺陷已经计算完毕，并将这些所有的缺陷全部考虑进 DDC 的计算。随后自动搜寻各缺陷输出的形成能、转变能级、简并因子等信息。将所有的数据汇总，写入 DefectParams.txt 文件中。

以下内容来自 DDC 模块的程序日志 `4ddc.out`：

```
##### Collecting information from DEC #####
Read defect types from DEC calculation successfully.
Defects considered in DDC calculation: ['P_Zn1', 'Zn_P1', 'Ge_P1', 'P_Ge1', 'P_i-3',
↪ 'P_i-1', 'P_i-4', 'V_Zn1', 'Ge_Zn1', 'Zn_Ge1', 'V_P1', 'Ge_i-3', 'Ge_i-1', 'Ge_i-5',
↪ 'V_Ge1', 'Zn_i-6', 'Zn_i-5', 'Zn_i-4']
Chemical potentials change from p1 to p2.
Calculate gq for defect in each charge state.
Calculate Nsites for P_Zn1: 1.245078e+22 cm^-3.
Calculate Nsites for Zn_P1: 2.490156e+22 cm^-3.
Calculate Nsites for Ge_P1: 2.490156e+22 cm^-3.
Calculate Nsites for P_Ge1: 1.245078e+22 cm^-3.
Calculate Nsites for P_i-3: 1.660104e+22 cm^-3.
Calculate Nsites for P_i-1: 1.660104e+22 cm^-3.
...
##### Collecting information from DEC #####
```

以下内容来自 DefectParams.txt 文件：

```
1300 300
0.360000 0.540000
2.067143
P_Zn1 1.245078e+22 2 1.0959 1 0.7854 2 0.602 1 0.3478 2 1.3758 1 1.8193 2 1.8431 1 2.
↪0373 2 3.993075 2.591475
Zn_P1 2.490156e+22 2 0.9803 1 0.4186 2 0.1979 1 x x 1.3004 1 1.6611 2 1.8974 1 2.0551
↪2 2.013776 3.415376
Ge_P1 2.490156e+22 2 0.017 1 x x x x x 0.6089 1 1.4605 2 1.7595 1 x x 1.214661 1.
↪681861
P_Ge1 1.245078e+22 2 1.5928 1 0.6776 2 0.3533 1 x x 1.8788 1 2.0787 2 x x x x 2.
↪242467 1.775267
P_i-3 1.660104e+22 2 0.463 1 0.1405 2 0.0186 1 x x 1.1848 1 x x x x x 3.841352 3.
↪374152
P_i-1 1.660104e+22 2 1.3134 1 0.5638 2 0.2947 1 0.112 2 1.09 1 x x x x x 4.262836 3.
```

(续下页)

(接上页)

↔795636

...

生长温度下自洽计算：

DDC 模块在 T=1300 K 的时候计算其缺陷浓度和载流子浓度，并根据电中性条件自洽求解费米能级。

```
##### First-time self-consistent calculation #####
Fermi level at growth temperature of 1300.000000 K
Fermi level = 0.622739 eV
Fermi level = 0.626234 eV
Fermi level = 0.629768 eV
Fermi level = 0.633339 eV
Fermi level = 0.636946 eV
...
The defect density for one single defect is fixed at the value calculated at T=1300.
↔000000 K.
##### First-time self-consistent calculation #####
```

工作温度下自洽计算：

DDC 模块在 T=300 K 的时候重新分布每个缺陷各价态的浓度，并根据电中性条件再次自洽求解费米能级。

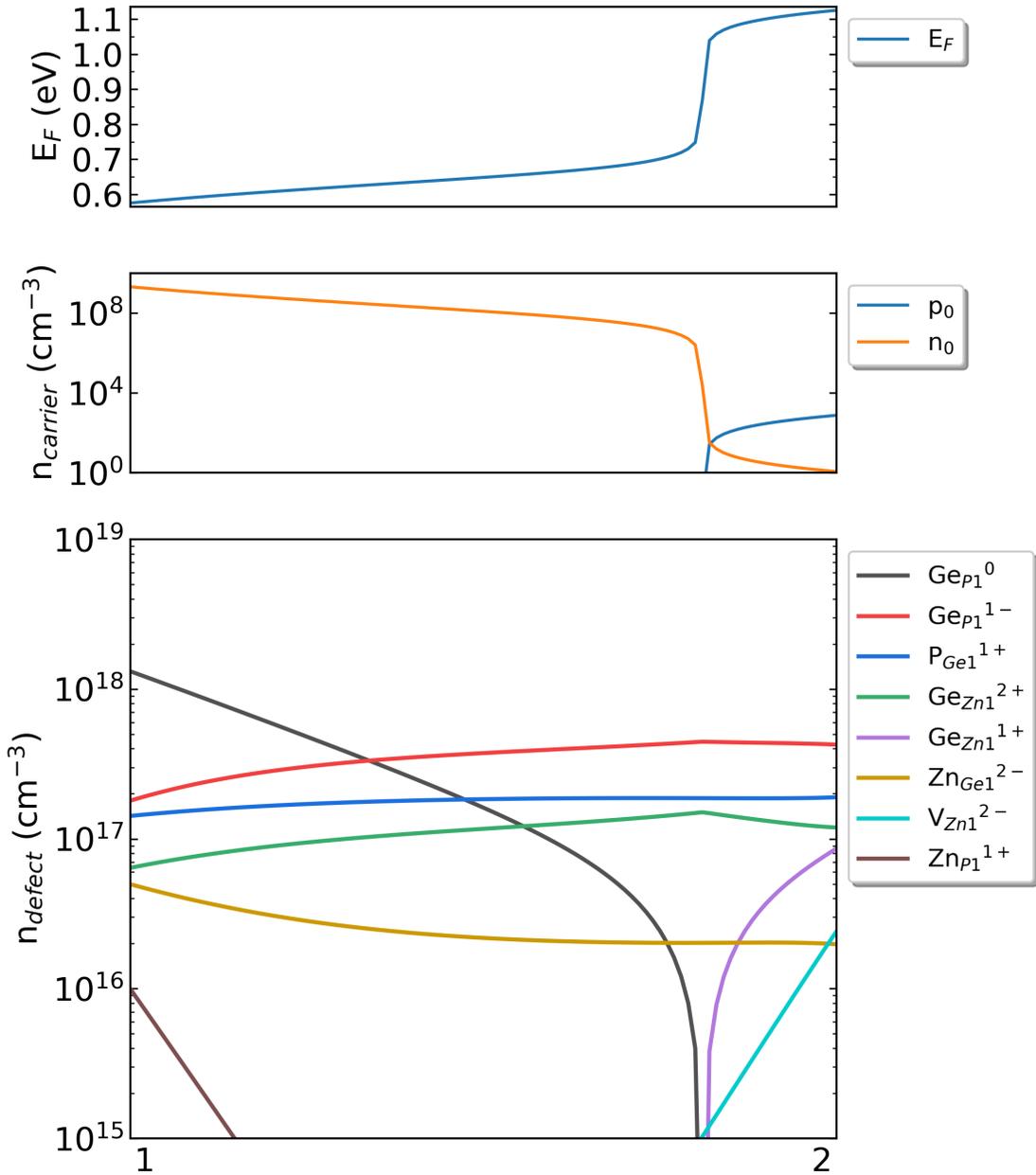
```
##### Second-time self-consistent calculation #####
Defect densities in each charge state are redistributed.
Fermi level at working temperature of 300.000000 K
Fermi level = 0.575485 eV
Fermi level = 0.577322 eV
Fermi level = 0.579134 eV
Fermi level = 0.580921 eV
Fermi level = 0.582682 eV
...
##### Second-time self-consistent calculation #####
```

输出缺陷浓度：

DDC 模块在 ZnGeP2/ddc 目录下，输出三个数据文件与一个图片文件：Fermi.dat Carrier.dat Defect_charge.dat 以及 density.png。

```
Output Fermi level as [Fermi.dat].
Output Carrier density as [Carrier.dat].
Output Defect density as [Defect_charge.dat].
##### DDC calculation is done. #####
```

可使用 Origin 根据上述数据文件画图，可参考本程序自动输出的图像 density.png，其中从化学势点 p1 至 p2 所得到的缺陷浓度变化图像如下所示：

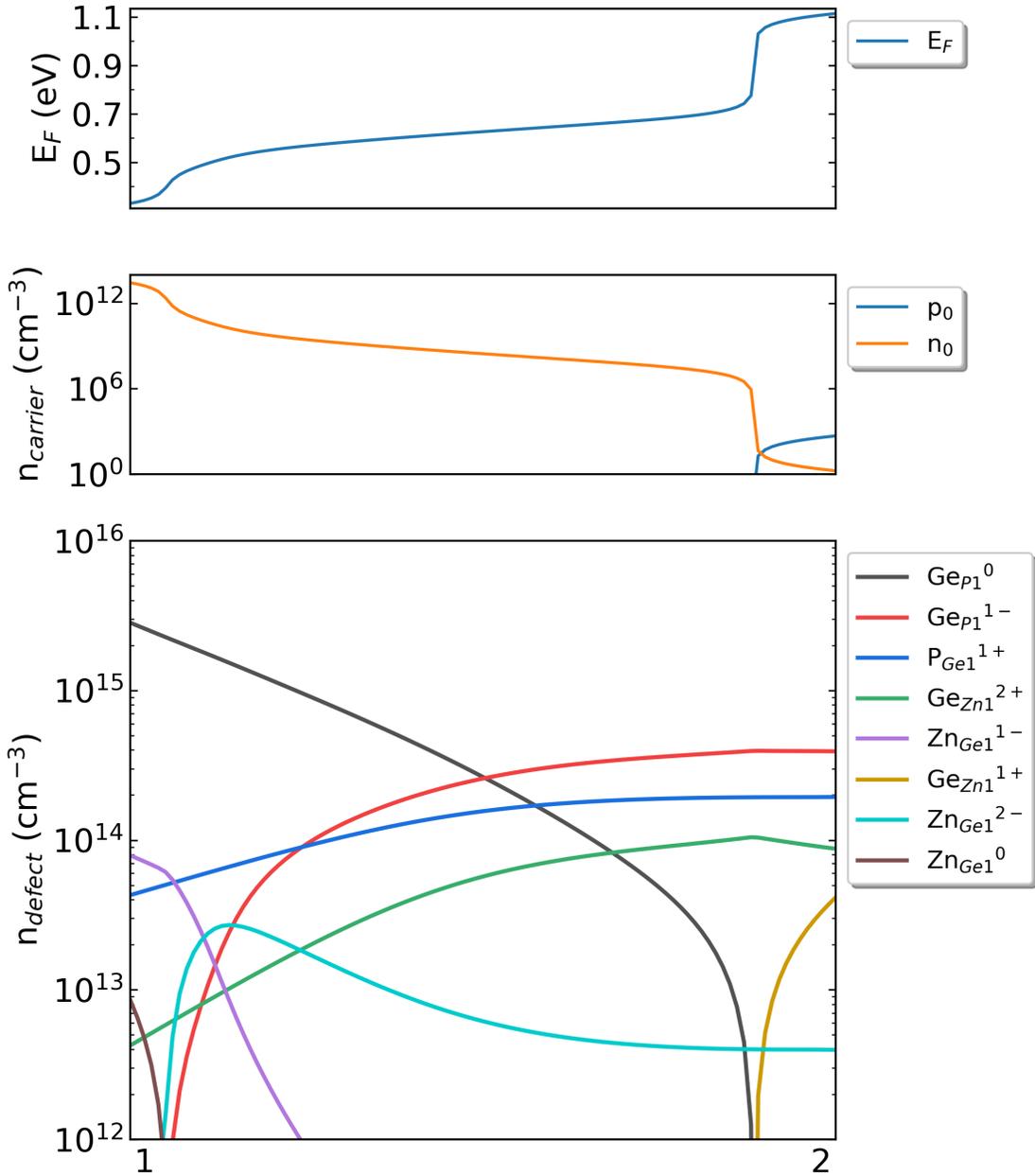


ZnGeP2 的化学势从从 1 过渡到 2 时费米能级、载流子浓度和缺陷浓度。(生长温度: 1300K, 工作温度: 300K)

用户可在 `dasp.in` 文件中调整生长温度与工作温度, 获得不同情况下的缺陷浓度。例如在 `dasp.in` 文件中

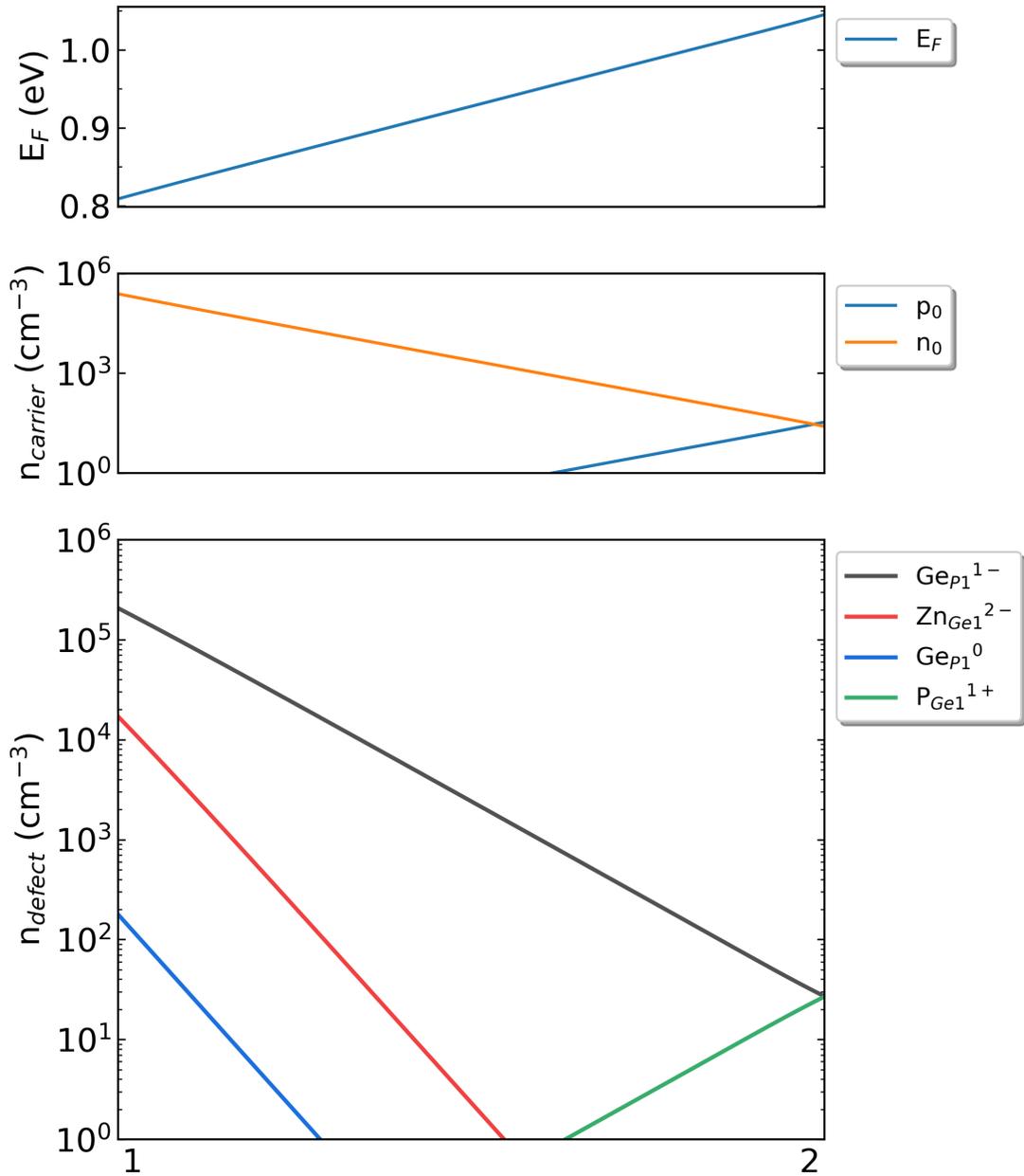
按如下修改参数，再次使用命令 `dasp 4` 执行 DDC 模块，可以获得如下缺陷浓度变化图像

```
##### DDC Module #####  
ddc_temperature = 800 300  
ddc_mass = 0.36 0.54  
ddc_path = 1 2
```



ZnGeP2 的化学势从从 1 过渡到 2 时费米能级、载流子浓度和缺陷浓度。(生长温度: 800K, 工作温度: 300K)
或

```
##### DDC Module #####  
ddc_temperature = 300 300  
ddc_mass = 0.36 0.54  
ddc_path = 1 2
```



ZnGeP2 的化学势从从 1 过渡到 2 时费米能级、载流子浓度和缺陷浓度。(生长温度: 300K, 工作温度: 300K)

5.4.5. 辐射跃迁系数和光致发光谱计算 CDC

5.4.5.1. 运行 CDC 模块

使用 CDC 模块之前，需要确保以下几件事情：

- (1) DEC 模块已经计算完成（可以跳过 DDC 的计算）。
- (2) 选定的缺陷跃迁过程，其跃迁前后的价态应该是可能存在的缺陷价态，且转变能级在带隙内。
- (3) 若需要计算辐射俘获系数，可使用 vasp 程序计算，详细操作方式请咨询相关工程师。在 dasp.in 中 `vasp_path_cdc` 填入 vasp 路径。

对于 ZnGeP2，我们想要计算 Ge_{Zn} 缺陷从 0 价到 +1 价的空穴俘获过程，我们需要分清缺陷计算中缺陷能级和 VBM 能级的能带序号 (band index)。我们建议：总是在电中性的静态计算 EIGENVAL 文件来确定能带序号。对于 Ge_{Zn} ，其 VBM 的能带序号是 864，其缺陷能级的能带序号是 865，并且从 EIGENVAL 判断该过程是在自旋向下的通道发生，因此可以在 dasp.in 中写入以下信息：

```
##### CDC Module #####
cdc_defect = Ge_Zn1
cdc_job = pl
cdc_charge = 0 1      # 俘获前的带电状态在前，俘获后的带电状态在后
cdc_band = 864 865    # 带边的序号在前，缺陷能级的序号在后
cdc_temperature = 300
spin_channel = 2
refractive_index = 2.38
```

使用命令 `dasp 5` 执行 CDC 模块。等待期间无需额外操作。

5.4.5.2. 前期计算

CDC 模块将首先根据 dasp.in 中 `level` 的值判断目标缺陷的初态与末态结构是否已完成了 HSE 泛函下的结构优化。若 `level` 为 2，CDC 会额外对目标缺陷做 HSE 泛函下的结构优化，若 `level` 为 3 则跳过结构优化步骤，若 `level` 为 1 则会退出该模块的计算。

以下内容来自 DDC 模块的程序日志 `5cdc.out`：

```
----- relaxation calc of initial state -----
finished : /data/home/.../ZnGeP2/cdc/Ge_Zn1/Radiate_calc/_q0_to_q1_/initial_state/
↳relaxation

----- relaxation calc of final state -----
finished : /data/home/.../ZnGeP2/cdc/Ge_Zn1/Radiate_calc/_q0_to_q1_/final_state/
↳relaxation

-----
```

接下来 CDC 模块会采用 HSE 泛函优化后的缺陷结构计算初态下的载流子跃迁矩阵元，以及末态电子态在初态结构下的中间态 (`intermediate_state`) 能量。

以下内容来自 CDC 模块的程序日志 `5cdc.out` :

```
Ge_Zn1 : from q0 state to q1 state
hole : from 864 band to 865 band

----- static calc of initial state for transition matrix -----
↪-----

finished : /data/home/.../ZnGeP2/cdc/Ge_Zn1/Radiate_calc/_q0_to_q1_/initial_state/
↪static_optic

----- static calc of intermediate state for relaxation energy -----
↪-----

finished : /data/home/.../ZnGeP2/cdc/Ge_Zn1/Radiate_calc/_q0_to_q1_/intermediate_
↪state/static
```

而后，CDC 模块将根据两种缺陷态之间的转变能级算得零声子线能 (E_{zpl})，根据中间态与末态能量算得缺陷从初态结构到末态结构所需的声子弛豫能 (E_{rel})，从而得到辐射光子的能量 ($E_{emission}$)。

以下内容来自 CDC 模块的程序日志 `5cdc.out` :

```
transition level is 1.4203 eV
E_zpl ( Energy of zero phonon line ) is 1.4203 eV
total energy of the final state with the initial state configuration is -1142.4152 eV
total energy of the final state is -1142.6177 eV
E_rel (the lattice relaxation energy) is 0.2025 eV
E_emission (the emission energy) is 1.2178 eV
```

5.4.5.3. 辐射俘获系数计算流程

完成上述计算后，CDC 模块还会根据超胞体积、载流子有效质量等其他数据结合辐射俘获系数的公式算得该系数的大小。

以下内容来自 CDC 模块的程序日志 `5cdc.out` :

```
Radiative carrier capture coefficient is 0.9106*1e-13 cm^3/s

----- End of Calculation for Radiative Capture Rate -----
↪-----
```

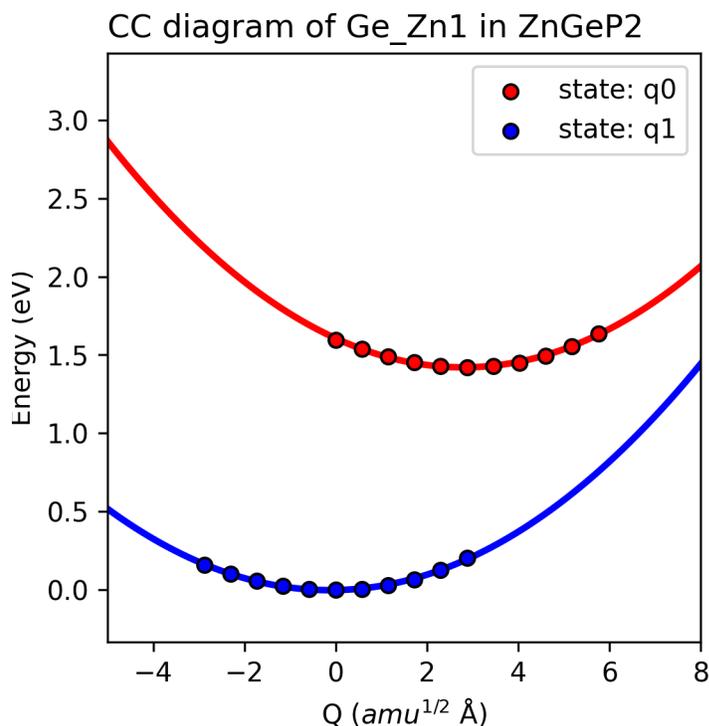
5.4.5.4. CDC 模块 PL 谱计算流程

获取上述数据后，CDC 模块会分析 HSE 泛函优化后缺陷的初态、末态两个结构在广义坐标下的差异 Q ，并沿着该方向线性地产生一系列结构。

在目录/cdc/Ge_Zn1/Radiate_calc/_q0_to_q1_/final_state 与目录/cdc/Ge_Zn1/Radiate_calc/_q0_to_q1_/initial_state 中均会出现以下多个静态计算的目录

```
Q0  Q10  Q-10  Q2  Q-2  Q4  Q-4  Q6  Q-6  Q8  Q-8
```

完成上述计算后，CDC 模块可以根据产生的结构及对应的缺陷形成能大小得到初态与末态下的有效声子能量、声子波函数以及末态的黄-里斯因子 (Huang-Rhys factor)，还可以获得该缺陷初态与末态的一维位形图，输出为图片 ccdiagram.png，如下所示。



ZnGeP2 中缺陷 Ge_Zn1 的一维位形图。

以下内容来自 CDC 模块的程序日志 5cdc.out :

```
----- Calculation for PL Spectrum Start -----
Analysing deltaQ (the structure difference in generalized coordinate) ...
deltaQ between two structures in a.u.:232.2316
deltaQ between two structures in amu^1/2*Angs: 2.879
-----
Generating structures...
```

(续下页)

(接上页)

```

...
-----
calculation of initial state and final state all finished
-----
analysing for pl spectrum...
effective phonon energy of the initial state is 0.01397 eV
effective phonon energy of the final state is 0.01338 eV
Huang-Rhys factor of the final state is 15.13453
ccdiagram.png saved in dir /data/home/Zn_Ge_P/cdc/Ge_Zn1/Radiate_calc/_q0_to_q1_

```

最后, 输出 PL 谱的原始数据 lineshape.dat 以及其尖峰位置、半峰宽, 最后图形将存于 lineshape.dat 文件中。

```

lineshape.dat saved in dir /data/home/cai/daike/Zn_Ge_P/CDC_test_0310/cdc/Ge_Zn1/
↔Radiate_calc/_q0_to_q1_

Position of the peak in the lineshape is 1.26 eV
Full width at half maxima of the lineshape is 0.21 eV

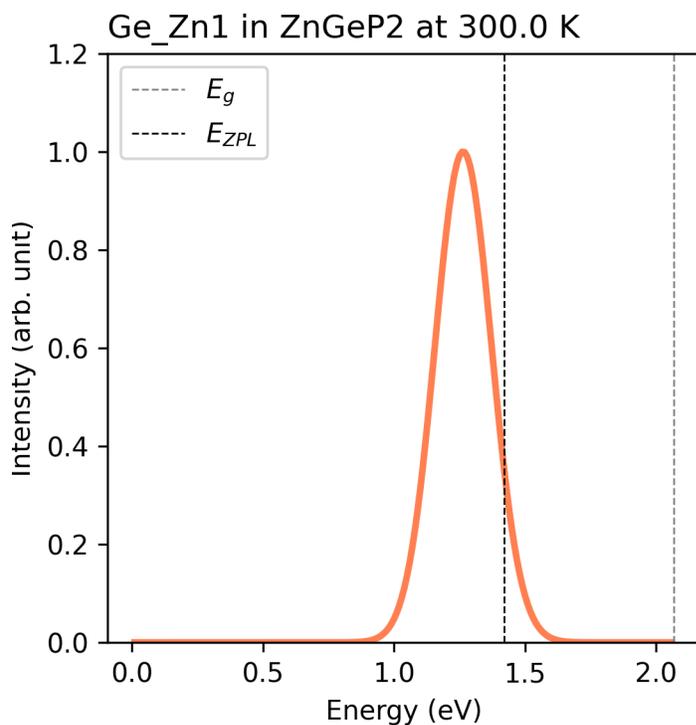
analysis for pl spectrum finished

lineshape.png saved in dir /data/home/Zn_Ge_P//cdc/Ge_Zn1/Radiate_calc/_q0_to_q1_

----- End of Calculation for PL Spectrum -----

```

lineshape.dat 文件如下图所示



指定温度下 ZnGeP2 中缺陷 Ge_Zn1 的 PL 谱。

5.4.6. 非辐射俘获系数计算 CDC

5.4.6.1. 运行 CDC 模块

使用 CDC 模块计算非辐射俘获系数前，需要确保以下几点：

- (1) DEC 模块已经计算完成（可以跳过 DDC 的计算）。
- (2) 根据形成能关系图，确定深能级的缺陷，并得到相应的转变能级位置。
- (3) 选定要计算的载流子非辐射俘获过程。

对于 ZnGeP2 中的 Ge_{Zn} 缺陷，我们想要计算从 +1 价到 0 价的电子非辐射俘获过程，首先需要分清缺陷计算中缺陷能级和 CBM 能级的能带序号 (band index)。我们建议：总是在电中性的静态计算 EIGENVAL 文件来确定能带序号。对于 Ge_{Zn} ，其缺陷能级的能带序号是 865，CBM 的能带序号是 866。采用默认的势能面拟合方法，因此在 `dasp.in` 中写入以下信息：

```
##### CDC Module #####
cdc_defect = Ge_Zn1
cdc_job = nonrad_rate
cdc_charge = +1 0      # 俘获前的带电状态在前，俘获后的带电状态在后
cdc_band = 866 865    # 带边的序号在前，缺陷能级的序号在后
cdc_temperature = 300
spin_channel = 2
```

使用命令 `dasp 5` 执行 CDC 模块。等待期间无需额外操作。

5.4.6.2. 前期计算

CDC 模块将首先根据 `dasp.in` 中 `level` 的值判断目标缺陷的初态与末态结构是否已完成了 HSE 泛函下的结构优化。若 `level` 为 2，CDC 会额外对目标缺陷做 HSE 泛函下的结构优化，若 `level` 为 3 则跳过结构优化步骤，若 `level` 为 1 则会退出该模块的计算。

以下内容来自 CDC 模块的程序日志 `5cdc.out`：

```
----- relaxation calc of initial state -----
Finished : /data2/home/.../ZnGeP2/cdc/Ge_Zn1/Nonrad_calc/_q1_to_q0_/initial_state/
↳relaxation

----- relaxation calc of final state -----
Finished : /data2/home/.../ZnGeP2/cdc/Ge_Zn1/Nonrad_calc/_q1_to_q0_/final_state/
↳relaxation

-----
```

5.4.6.3. CDC 模块非辐射俘获系数计算流程

完成前期计算得到 HSE 泛函优化的初态和末态结构后，CDC 模块会分析两个结构在广义坐标下的差异 Q ，并沿着该方向线性地产生一系列结构。

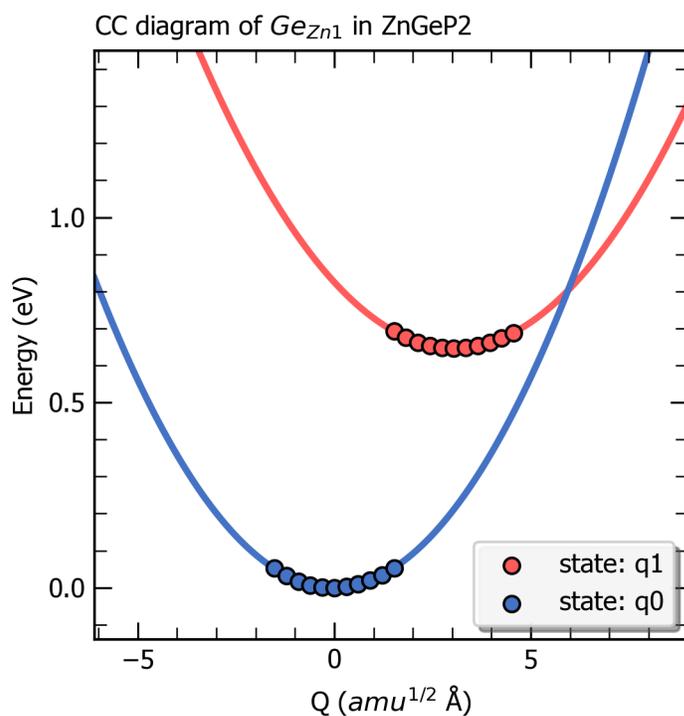
在目录 `/cdc/Ge_Zn1/Nonrad_calc/_q1_to_q0_/final_state` 与目录 `/cdc/Ge_Zn1/Nonrad_calc/_q1_to_q0_/initial_state` 中均会出现以下多个静态计算的目录：

```
Q0 Q1 Q-1 Q2 Q-2 Q3 Q-3 Q4 Q-4 Q5 Q-5
```

此外，在目录 `/cdc/Ge_Zn1/Nonrad_calc/_q1_to_q0_/final_state/el_ph` 中产生以下多个用于计算电声耦合常数的静态计算目录：

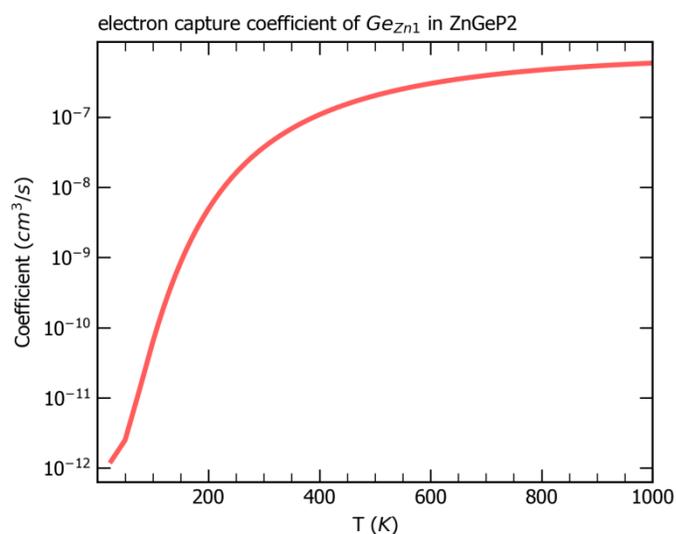
```
Q0.0 Q0.49 Q-0.49 Q0.74 Q-0.74
```

完成上述计算后，CDC 模块可以根据产生的结构及对应的缺陷形成能大小得到初态与末态下的有效声子能量、声子波函数以及末态的黄-里斯因子 (Huang-Rhys factor) 以及用于估算非辐射俘获系数的函数的高斯展宽 (gaussian smearing) 和索莫菲因子 (sommerfeld factor)，还可以获得该缺陷初态与末态的一维位形图，输出为图片 `ccdiagram.png`，如下所示。



ZnGeP_2 中缺陷 $\text{Ge}_{\text{Zn}1}$ 从 +1 价到 0 价的一维位形图。

最后，CDC 模块会根据超胞体积、载流子有效质量等数据结合非辐射俘获系数的公式计算输出室温下该系数的大小，并在目录 /cdc 下输出 nonradiative_rate.dat 文件和图片 coefficient.png，如下所示，其中给出了非辐射俘获系数以及非辐射俘获截面随温度的变化。



ZnGeP_2 中缺陷 $\text{Ge}_{\text{Zn}1}$ 从 +1 价到 0 价电子俘获系数随温度的变化关系。

以下内容来自 CDC 模块的程序日志 5cdc.out：

```

Analysing deltaQ (the structure difference in generalized coordinate) ...
deltaQ between two structures in a.u.:245.3062
deltaQ between two structures in amu1/2*Angs: 3.0411
-----
Generating structures...

transition level is 1.4203 eV
band gap is 2.0672 eV
E_zpl ( Energy of zero phonon line ) is 0.6469000000000003 eV

Analysing deltaQ (the structure difference in generalized coordinate) ...
deltaQ between two structures in a.u.:245.3062
deltaQ between two structures in amu1/2*Angs: 3.0411
-----
Generating structures...
-----
...
-----
calculation of initial state and final state all finished
-----

analysing for nonradiative carrier capture coefficient...

electron-phonon coupling constant in eV/(Angs*amu1/2): 0.02999

barrier for the nonradiative process is 0.15573 eV

try to plot the ccdiagram...

ccdiagram.png saved in dir /data2/home/.../cdc/Ge_Zn1/Nonrad_calc/_q1_to_q0_

initial state phonon energy and wavefunction saved in dir /data2/home/.../cdc/Ge_Zn1/
↔Nonrad_calc/_q1_to_q0_/initial_state/phonon

final state phonon energy and wavefunction saved in dir /data2/home/.../cdc/Ge_Zn1/
↔Nonrad_calc/_q1_to_q0_/final_state/phonon

effective phonon energy of the final state is 0.01373 eV

Huang-Rhys factor of the final state is 15.38015

effective phonon energy of the initial state is 0.01255 eV
gaussian smearing is 0.00941 eV. The sommerfeld factor at 300.0 (K) is 7.
↔936136753462156 .

The carrier capture coefficient at 300.0 (K) is 3.717573134196475e-08 cm3/s.

see file nonradiative_rate.dat in dir /data2/home/.../cdc for more details.
coefficient.png saved in dir /data2/home/.../cdc/Ge_Zn1/Nonrad_calc/_q1_to_q0_

----- End of Calculation for Nonradiative Capture Rate -----
↔-----

```

根据 DDC 模块得到缺陷和载流子浓度, 以及 CDC 模块得到的非辐射俘获系数, 我们可以根据 SRH (Shockley-Read-Hall) 公式估算出载流子的非辐射俘获寿命 SRH 。

对于非辐射俘获系数的计算，我们也可以采用二阶样条曲线插值的势能面拟合方法（quadratic-spline），修改 dasp.in 文件如下：

```
##### CDC Module #####
cdc_defect = Ge_Zn1
cdc_job = nonrad_rate
cdc_charge = +1 0      # 俘获前的带电状态在前，俘获后的带电状态在后
cdc_band = 866 865     # 带边的序号在前，缺陷能级的序号在后
cdc_temperature = 300
spin_channel = 2
fitting_method = spline
```

同样使用命令 dasp 5 执行 CDC 模块。等待期间无需额外操作。

CDC 模块会分析 HSE 泛函优化的初态和末态两个结构在广义坐标下的差异 Q ，并沿着该方向线性地在更大的范围内产生一系列结构。

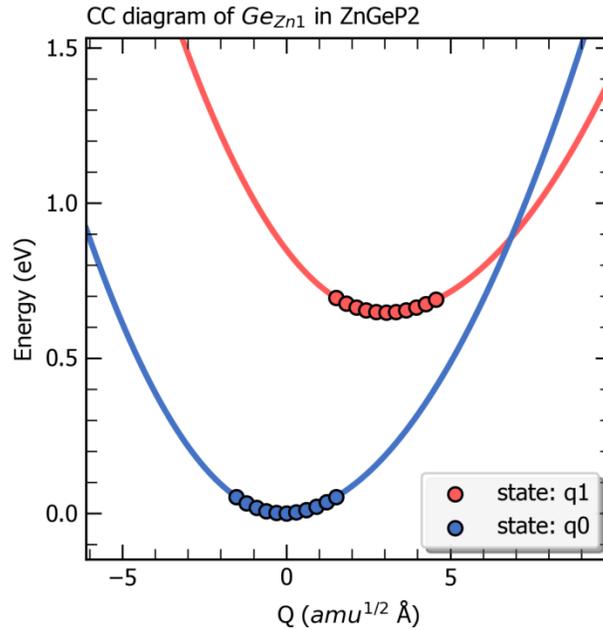
在目录/cdc/Ge_Zn1/Nonrad_calc/_q1_to_q0_/final_state 与目录/cdc/Ge_Zn1/Nonrad_calc/_q1_to_q0_/initial_state 中均会出现以下多个静态计算的目录：

```
Q0 Q1 Q-1 Q2 Q-2 Q3 Q-3 Q4 Q-4 Q5 Q-5
```

此外，在目录/cdc/Ge_Zn1/Nonrad_calc/_q1_to_q0_/final_state/el_ph 中产生以下多个用于计算电声耦合常数的静态计算目录：

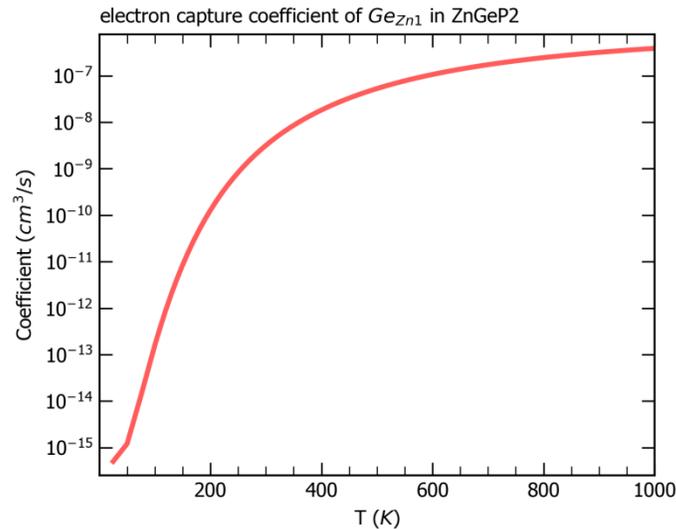
```
Q0.0 Q0.49 Q-0.49 Q0.74 Q-0.74
```

完成上述计算后，CDC 模块可以根据产生的结构及对应的缺陷形成能大小得到初态与末态下的有效声子能量、声子波函数以及末态的黄-里斯因子（Huang-Rhys factor）以及用于估算非辐射俘获系数的函数的高斯展宽（gaussian smearing）和索莫菲因子（sommerfeld factor），还可以获得该缺陷初态与末态的一维位形图，输出为图片 ccdiagram.png，如下所示。



ZnGeP2 中缺陷 Ge_{Zn1} 从 +1 价到 0 价的一维位形图。

可以看到，相比 parabolic 方法，采用 spline 的拟合方法将使得俘获势垒增加将近 0.1 eV。我们建议总是优先采用 parabolic 方法进行势能面拟合。最后，CDC 模块会根据超胞体积、载流子有效质量等数据结合非辐射俘获系数的公式计算输出室温下该系数的大小，并在目录 /cdc 下输出 nonradiative_rate.dat 文件和图片 coefficient.png，如下所示，其中给出了非辐射俘获系数以及非辐射俘获截面随温度的变化。



ZnGeP2 中缺陷 Ge_{Zn1} 从 +1 价到 0 价电子俘获系数随温度的变化关系。

以下内容来自 CDC 模块的程序日志 5cdc.out :

```
Analysing deltaQ (the structure difference in generalized coordinate) ...
deltaQ between two structures in a.u.:245.3062
deltaQ between two structures in amu1/2*Angs: 3.0411
-----
Generating structures...

transition level is 1.4203 eV
band gap is 2.0672 eV
E_zpl ( Energy of zero phonon line ) is 0.6469000000000003 eV

Analysing deltaQ (the structure difference in generalized coordinate) ...
deltaQ between two structures in a.u.:245.3062
deltaQ between two structures in amu1/2*Angs: 3.0411
-----
Generating structures...
..
-----
calculation of initial state and final state all finished
-----

analysing for nonradiative carrier capture coefficient...

electron-phonon coupling constant in eV/(Angs*amu1/2): 0.02999

barrier for the nonradiative process is 0.23881 eV

try to plot the cc diagram...

ccdiagram.png saved in dir /data2/home/.../cdc/Ge_Zn1/Nonrad_calc/_q1_to_q0_

initial state phonon energy and wavefunction saved in dir /data2/home/.../cdc/Ge_Zn1/
↔Nonrad_calc/_q1_to_q0_/initial_state/phonon

final state phonon energy and wavefunction saved in dir /data2/home/.../cdc/Ge_Zn1/
↔Nonrad_calc/_q1_to_q0_/final_state/phonon

effective phonon energy of the final state is 0.01338 eV

Huang-Rhys factor of the final state is 14.11924

effective phonon energy of the initial state is 0.01259 eV

gaussian smearing is 0.00945 eV. The sommerfeld factor at 300.0 (K) is 7.93614 .

The carrier capture coefficient at 300.0 (K) is 3.18217e-9 cm3/s.

see file nonradiative_rate.dat in dir /data2/home/.../cdc for more details.
coefficient.png saved in dir /data2/home/.../cdc/Ge_Zn1/Nonrad_calc/_q1_to_q0_

----- End of Calculation for Nonradiative Capture Rate -----
↔-----
```

5.5. 双钙钛矿材料稳定性的快速计算预测

在以上的案例中，我们展示了 TSC 模块可以计算元素化学势，用于 DEC 模块的缺陷形成能计算。此外，TSC 也可以独立运行来分析目标化合物的稳定性，而无需先行做 PREPARE 模块的计算。

在 `dasp.in` 中设置 `tsc_only = T`，可以直接运行 TSC 模块，待 TSC 结束第一阶段分析后，将自行做 `level = 1` 的第二阶段分析。

以下示例为 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 与 Rb_2LiInI 、 K_2LiYF_6 三种双钙钛矿材料的分析过程。

5.5.1. $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ （预测结果：稳定）

5.5.1.1. 准备文件

利用 TSC 模块快速分析材料稳定性的第一步仍然是准备好 POSCAR 与 `dasp.in` 文件。

材料 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 的 POSCAR 文件可参考 Materials Project 数据库获得，需用户自行优化或设置晶体结构。本案例采取的 POSCAR 文件如下：

```
Cs2 Ag1 Bi1 Cl6
1.0000000000000000
7.7438184481880610    0.0000000000000355    0.0000000000000251
3.8719092240440918    6.7063434983622878    -0.0000000000000092
3.8719092240440918    2.2354478328207339    6.3228012862560394
Cs   Ag   Bi   Cl
2    1    1    6
Direct
0.7500000000000000    0.7500000000000000    0.7500000000000000
0.2500000000000000    0.2500000000000000    0.2500000000000000
0.5000000000000000    0.5000000000000000    0.5000000000000000
-0.0000000000000000  -0.0000000000000000    0.0000000000000000
0.7508700137251050    0.2491299562748926    0.2491299562748926
0.2491299562748926    0.2491299562748926    0.7508700137251050
0.2491299562748926    0.7508700137251050    0.7508700137251050
0.2491299562748926    0.7508700137251050    0.2491299562748926
0.7508700137251050    0.2491299562748926    0.7508700137251050
0.7508700137251050    0.7508700137251050    0.2491299562748926
```

在 `dasp.in` 文件中，用户需根据自身情况设置任务脚本相关参数，并设置 `tsc_only = T` 以及 `database_api`。

```
##### Job Scheduling #####
cluster = SLURM      # (job scheduling system)
node_number = 4      # (number of node)
core_per_node = 32   # (core per node)
queue = normal       # (name of queue/partition)
max_time = 24:00:00  # (maximum time for a single DFT calculation)
vasp_path_tsc = /opt/vasp.5.4.4/bin/vasp_std
job_name = submit_job # (name of script)
potcar_path = /opt/POT/potpaw_PBE # (path of pseudopotentials)
max_job = 5

##### TSC Module #####
database_api = ***** # (str-list type)
tsc_only = T
plot_3d = T
```

其中，对于 TSC 模块的参数：

```
database_api = ***** # (str-list type)
# 用于访问Materials Project数据库

tsc_only = T
# 仅进行 level = 1 的稳定性快速分析。

plot_3d = T
#_
```

→对四元化合物，本模块可输出三维相图（仅供用户参考），该参数默认为F，设置为T即可输出三维相图。

5.5.1.2. 计算与分析

host 结构的总能计算（与 MP 参数保持一致）：

TSC 模块将使用 Materials Project 数据库提供的输入参数（INCAR, KPOINTS, POTCAR）对用户给定的原胞做结构优化和静态计算，该计算得到的总能与 MP 数据库的总能是可比的。此步骤是为了得到影响 Cs₂AgBiCl₆ 稳定性的 **关键杂相**。通过目录可以看到：

```
cd tsc
cd Cs2AgBiCl6/
ls
relaxation1 relaxation2 static
```

从 Cs₂AgBiCl₆/tsc/2tsc.out 中也可以看到程序的运行日志，即产生输入文件、relaxation1、relaxation2、static、数据提取等步骤。

稳定性与关键杂相快速分析：

TSC 模块将搜寻 MP 数据库上所有与 Cs₂AgBiCl₆ 相竞争的杂项，根据本步骤的输出文件 materials_info.yaml 可以发现，所有考虑到的杂项包括：

```
secondary_phases:
- - Cs
- - Ag
- - Bi
- - Cl2
- - Ag3Bi
- - Ag2Cl3
- - Ag3Cl
- - AgCl
- - Cs2AgCl3
- - CsAgCl2
- - CsAgCl3
- - Bi6Cl7
- - BiCl3
- - Cs3BiCl6
- - Cs3Bi2Cl9
- - CsBi
- - Cs3Bi2
- - CsBi2
- - Cs3Bi
- - CsCl
```

通过 DFT 计算的 Cs₂AgBiCl₆ 的总能与 MP 数据库中杂相的总能，判断出 Cs₂AgBiCl₆ 是 **稳定的**。

随后，程序将计算获取影响 Cs₂AgBiCl₆ 稳定性最关键的杂相，本例中包括 Ag、Cs、Bi、Cl₂、AgCl、CsAgCl₂、Cs₃BiCl₆、CsAgCl₃、Cl₂Cs₃Bi₂Cl₉。在 2tsc.out 中可看到相关的信息：

```
...
analysing the thermodynamic stability of Cs2AgBiCl6.
The stability of Cs2AgBiCl6 is: True.
key phases of Cs2AgBiCl6 are: AgCl Ag Cs3Bi2Cl9 CsAgCl2 Cs3BiCl6 CsAgCl3 Cs Bi Cl2 .
analysing of Cs2AgBiCl6 is done.
...
```

同时，materials_info.yaml 文件中也有此信息输出：

```
key_phases:
- AgCl
- CsAgCl2
- CsAgCl3
- Ag
- Cs3BiCl6
- Cs3Bi2Cl9
- Cs
- Bi
- Cl2
```

host 与杂相结构的总能计算：

由于该目标化合物是稳定的，因此在确定关键杂相后，TSC 模块还做第二阶段的分析与计算，即将根据用户提供的赝势路径中的 POTCAR 文件，按 *level=1* 计算 Cs₂AgBiCl₆ 及以上各类关键杂相的总能。2tsc.out 如下：

```
...
Job ***** submitted: /home/test/Cs2AgBiCl6/tsc/Cs2AgBiCl6/static_recalc
Job ***** submitted: /home/test/Cs2AgBiCl6/tsc/AgCl/static_recalc
Job ***** submitted: /home/test/Cs2AgBiCl6/tsc/CsAgCl2/static_recalc
...
Succeed job 12267.host2: /home/test/Cs2AgBiCl6/tsc/Cs2AgBiCl6/static_recalc
Succeed job 12269.host2: /home/test/Cs2AgBiCl6/tsc/AgCl/static_recalc
Succeed job 12271.host2: /home/test/Cs2AgBiCl6/tsc/CsAgCl2/static_recalc
...
```

若有发现存在任务计算出错，可自行修改第一性计算所需相关参数，如 INCAR 或 KPOINTS 等文件内容，然后再次运行具体可参考常见问题板块。

化学势的计算：

根据 DFT 计算的总能，计算 Cs₂AgBiCl₆ 的形成能和化学势稳定区间，TSC 模块给出 8 个化学势的端点值，写入 dasp.in：

```
# 顺序与 POSCAR 中元素顺序一致，即第一列是 Cs，第二列是 Ag，第三列是 Bi，第四列是 Cl。
E_pure = -0.836 -2.6987 -3.8871 -1.7877
p1 = -3.5853 -0.4806 -2.9502 -0.5666
p2 = -3.1047 -0.0 -1.5084 -1.0472
p3 = -4.1861 -0.781 -3.2506 -0.2662
p4 = -3.4051 -0.0 -0.9076 -1.0472
p5 = -3.5373 -0.5286 -2.9982 -0.5666
p6 = -3.0087 0.0 -1.4124 -1.0952
p7 = -3.7897 -0.781 -3.2506 -0.3983
p8 = -3.0087 -0.0 -0.9076 -1.1793
```

在 2tsc.out 可以看到程序执行完毕的输出：

```

analysing the thermodynamic stability of Cs2AgBiCl6.
The stability of Cs2AgBiCl6 is: True.
key phases of Cs2AgBiCl6 are: AgCl Ag Cs3Bi2Cl9 CsAgCl2 Cs3BiCl6 CsAgCl3 Cs Bi Cl2 .
analysing of Cs2AgBiCl6 is done.
sub-module of tsc: 'auto thermodynamic calculation' ends successfully.
-----
DASP-TSC finished

```

对于三元与四元的化合物，TSC 模块将输出稳定区域图像，及稳定区域各端点处的化学势。对于二维图像，通过目录可以看到：

```

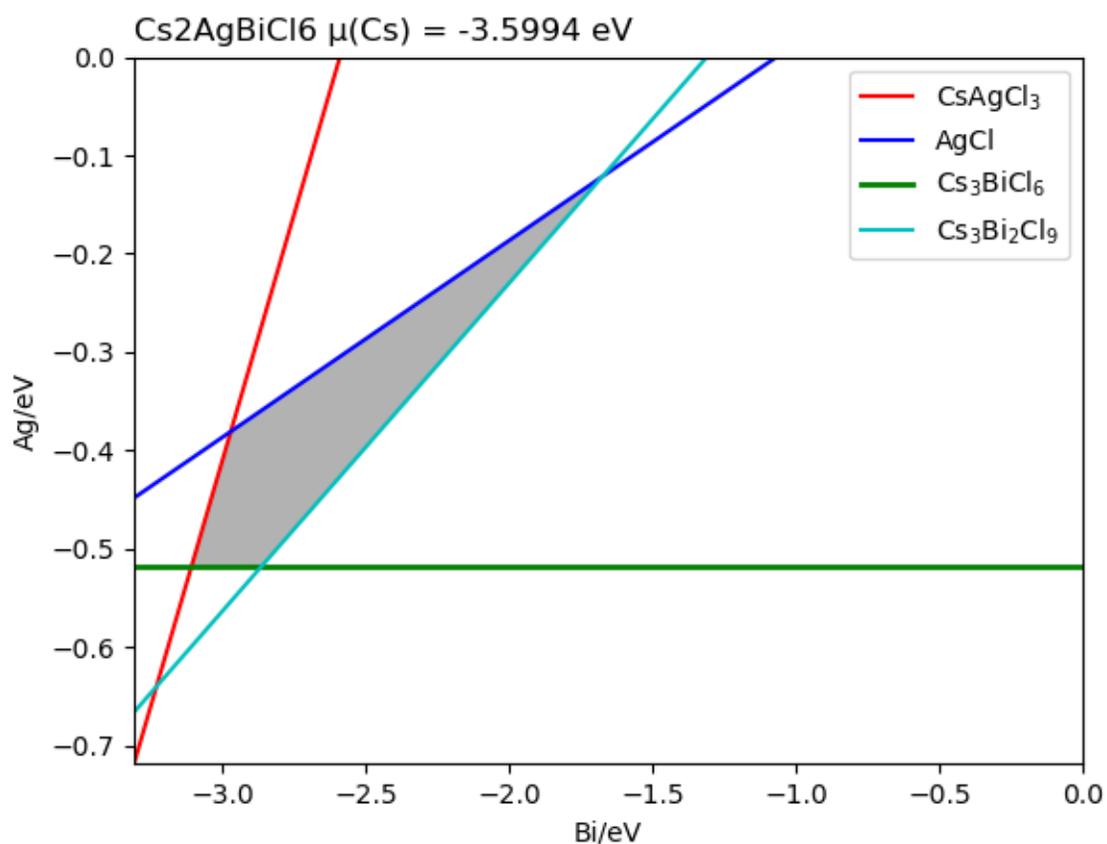
cd tsc
cd 2d-figures/
ls
fig-Cs2AgBiCl6.png  fig-Cs2AgBiCl6_recalc.png  stable_2d.out  stable_recalc_2d.out

```

目录 Cs2AgBiCl6/tsc/2d-figures/ 中的四个文件分别是两次计算与分析过程中绘制的稳定区域图像以及图像中各端点处的化学势。

查看文件 stable_2d.out 与 fig-Cs2AgBiCl6.png。图 fig-Cs2AgBiCl6.png 的横纵坐标分别是图 中所标识元素的化学势，阴影区域则是目标化合物的稳定区域，其边界的每一条线是相应所标识材料恰好处于形成与未形成的临界情况下的化学势曲线，这是第一次计算与分析过程输出的图像。

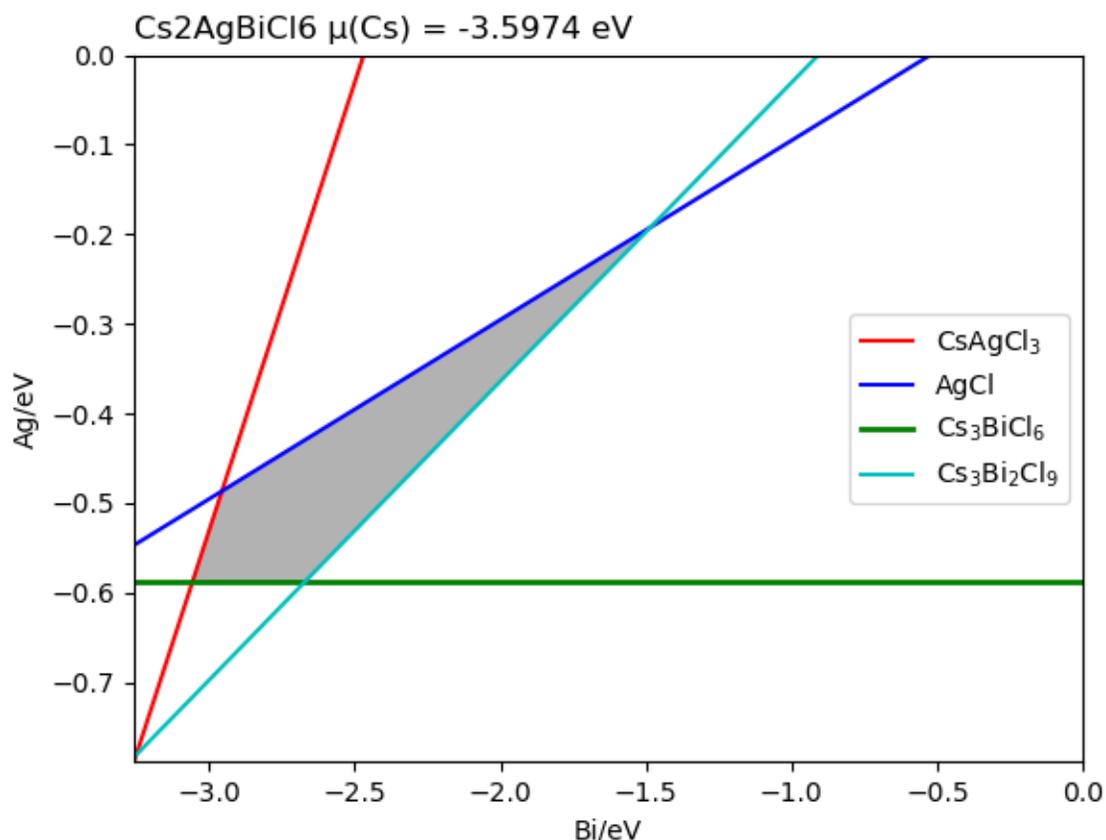
Bi	Ag	Cs	Cl
-2.9709	-0.3807	-3.5994	-0.5224
-3.1086	-0.5184	-3.5994	-0.4765
-2.8656	-0.5184	-3.5994	-0.517
-1.6748	-0.1214	-3.5994	-0.7817



$\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 的稳定区域图 (来自 MP 数据库)

查看文件 `stable_recalc_2d.out` 与 `fig-Cs2AgBiCl6_recalc.png`, 这是第二次计算与分析过程输出的数据与图像。

Bi	Ag	Cs	Cl
-2.9562	-0.4866	-3.5974	-0.5606
-3.0583	-0.5887	-3.5974	-0.5265
-2.6737	-0.5887	-3.5974	-0.5906
-1.4845	-0.1923	-3.5974	-0.8549



$\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 的稳定区域图 (来自第二阶段计算)

对于三维图像, 通过目录可以看到:

```
cd tsc
cd 3d-figures/
ls
fig-Cs2AgBiCl6_3d.png  fig-Cs2AgBiCl6_3d_recalc.png  stable.out  stable_recalc.out
```

目录 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6/\text{tsc}/3\text{d-figures}/$ 中的四个文件分别是两次计算与分析过程中绘制的稳定区域图像以及图像中各端点处的化学势。

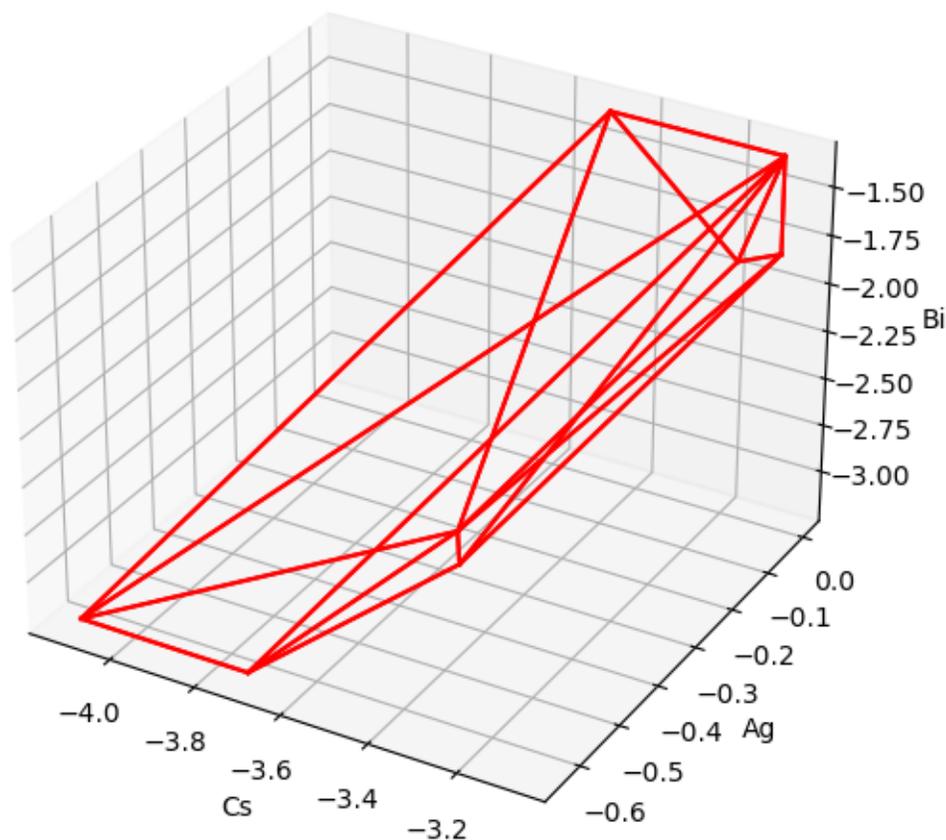
查看文件 `stable.out` 与 `fig-Cs2AgBiCl6_3d.png`。图 `fig-Cs2AgBiCl6_3d.png` 中所标识三种元素的化学势构成三个坐标轴, 红色线条包围区域为 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 的三维稳定区域, 这是第一次计算与分析过程输出的图像, 该区域各点坐标可通过文件 `stable.out` 获取。

Cs	Ag	Bi	Cl
-3.17837	6.73289e-17	-1.90967	-0.903106
-3.47796	0	-1.31049	-0.903106
-3.08102	-3.47289e-18	-1.81231	-0.951782
-3.08102	0	-1.31049	-1.03542
-3.51867	-0.340294	-2.93055	-0.562812
-4.11785	-0.639883	-3.23014	-0.263223

(续下页)

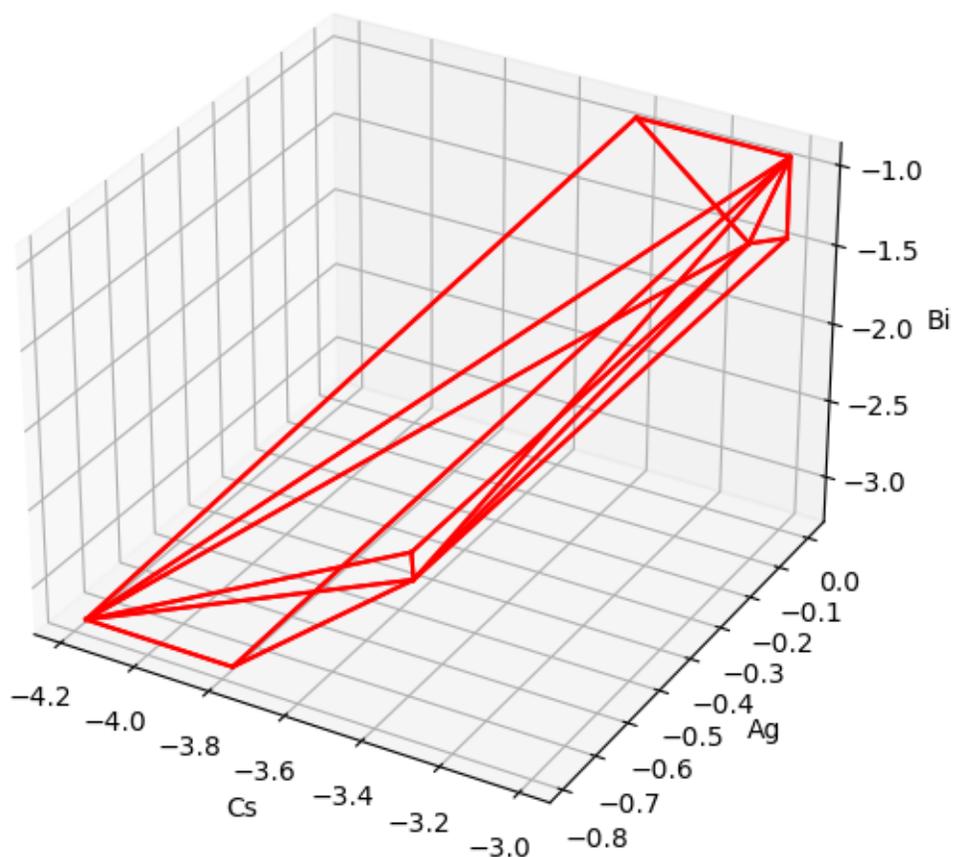
(接上页)

-3.46999	-0.38897	-2.97922	-0.562812
-3.7209	-0.639883	-3.23014	-0.395537

Cs₂AgBiCl₆ 的三维稳定区域图 (来自 MP 数据库)

查看文件 `stable_recalc_3d.out` 与 `fig-Cs2AgBiCl6_3d_recalc.png`, 这是第二次计算与分析过程输出的数据与图像。

Cs	Ag	Bi	Cl
-3.5853	-0.4806	-2.9502	-0.5666
-3.1047	-3.63857e-17	-1.5084	-1.0472
-4.1861	-0.781	-3.2506	-0.2662
-3.4051	0	-0.9076	-1.0472
-3.5373	-0.5286	-2.9982	-0.5666
-3.0087	0	-1.4124	-1.0952
-3.7897	-0.781	-3.2506	-0.398333
-3.0087	0	-0.9076	-1.17933

Cs₂AgBiCl₆ 的三维稳定区域图 (来自第二阶段计算)

5.5.2. K₂LiYF₆ (预测结果: 不稳定)

5.5.2.1. 准备 POSCAR 与 dasp.in

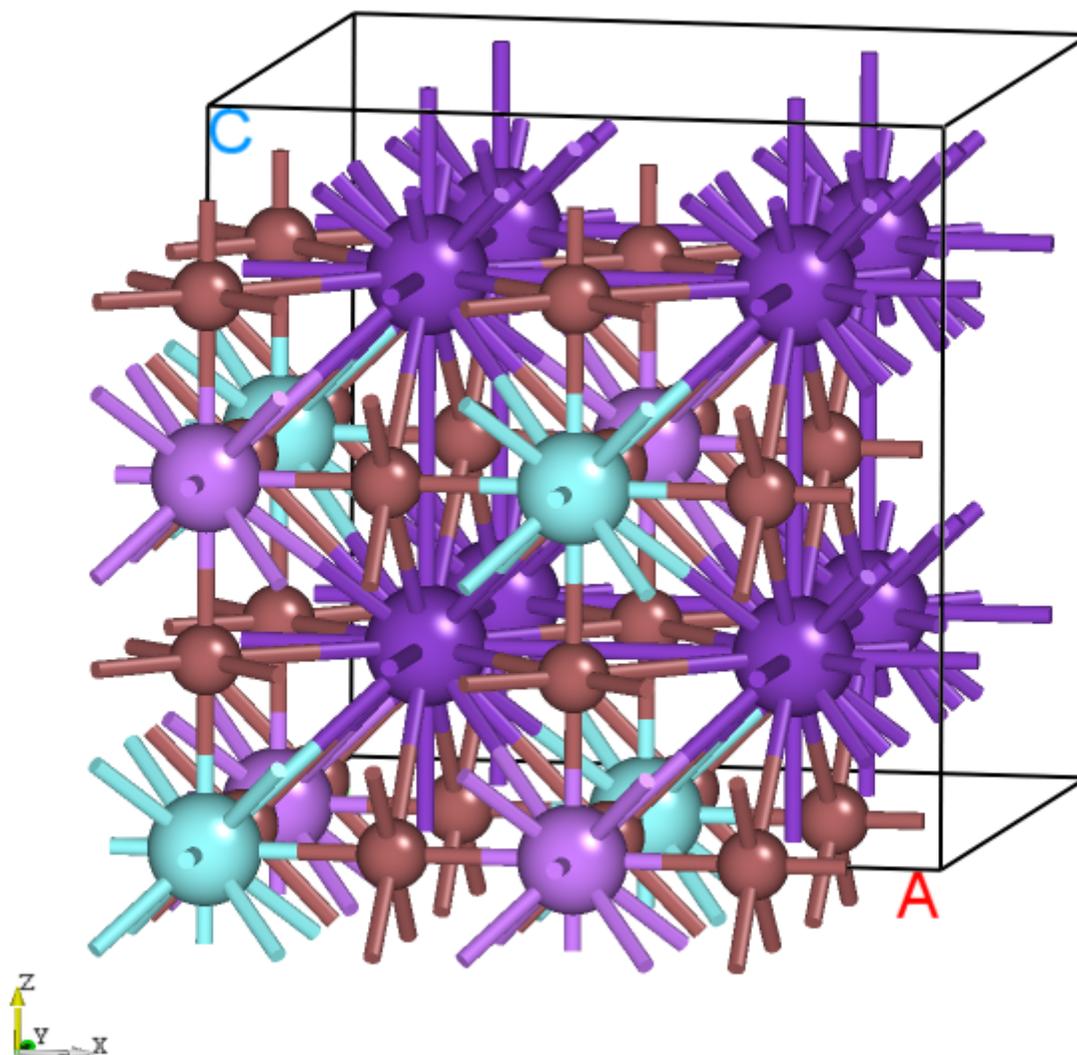
材料 K₂LiYF₆ 的 POSCAR 文件可参考 Materials Project 数据库获得, 需用户自行优化或设置晶体结构。本案例采取的 POSCAR 文件及其可视化图形显示如下:

```
K8 Li4 Y4 F24
1.0
8.557390 0.000000 0.000000
0.000000 8.557390 0.000000
0.000000 0.000000 8.557390
K Li Y F
8 4 4 24
direct
0.250000 0.250000 0.750000 K
0.250000 0.750000 0.750000 K
0.250000 0.750000 0.250000 K
0.250000 0.250000 0.250000 K
0.750000 0.250000 0.250000 K
0.750000 0.750000 0.250000 K
```

(续下页)

(接上页)

```
0.750000 0.750000 0.750000 K
0.750000 0.250000 0.750000 K
0.500000 0.000000 0.000000 Li
0.500000 0.500000 0.500000 Li
0.000000 0.000000 0.500000 Li
0.000000 0.500000 0.000000 Li
...
```

K₂LiYF₆ 的晶体结构示意图

在 `dasp.in` 文件中，用户需根据自身情况设置任务脚本相关参数，并设置 `tsc_only = T` 以及 `database_api`。具体可参考 Cs₂AgBiCl₆ 案例所述。

5.5.2.2. 计算与分析

host 结构的总能计算 (与 *MP* 参数保持一致):

TSC 模块将使用 Materials Project 数据库提供的输入参数 (INCAR, KPOINTS, POTCAR) 对用户给定的原胞做结构优化和静态计算, 该计算得到的总能与 *MP* 数据库的总能是可比的。此步骤是为了得到影响 Cs₂AgBiCl₆ 稳定性的 **关键杂相**。通过目录可以看到:

```
cd tsc
cd K2LiYF6/
ls
relaxation1  relaxation2  static
```

从 K2LiYF6/tsc/2tsc.out 中也可以看到程序的运行日志, 即产生输入文件、relaxation1、relaxation2、static、数据提取等步骤。

稳定性与关键杂相快速分析:

TSC 模块将搜寻 *MP* 数据库上所有与 K2LiYF6 相竞争的杂项, 根据本步骤的输出文件 materials_info.yaml 可以发现, 所有考虑到的杂项包括:

```
secondary_phases:
- - K
  - Li
  - Y
  - F
  - KF2
  - KF3
  - KF
  - KF5
  - KLiYF5
  - K3YF6
  - KYF4
  - K2YF5
  - KY3F10
  - KY2F7
  - LiF
  - LiF3
  - LiYF4
  - LiYF2
  - Li3YF6
  - YF3
  - K3Li
  - KLi3
  - K3Y
  - LiY3
  - Li3Y
```

通过 DFT 计算的 K2LiYF6 的总能与 *MP* 数据库中杂相的总能, 判断出 K2LiYF6 是 **不稳定的**。在 2tsc.out 中可看到相关的信息:

```
...
analysing the thermodynamic stability of K2LiYF6.
The stability of K2LiYF6 is: False.
K2LiYF6 may decompose into ['K2YF5', 'K2YF5'].
you can set tag: 'excluded_phase' to get some reference values of chemical potentials.
analysing of K2LiYF6 is done.
...
```

K2LiYF6 的 `energy_above_hull` (eV/atom) 数值输出在文件 `materials_info.yaml` 中, 其值为正, 与“该化合物不稳定”的分析结果相符。

```
e_above_hull: 0.0466
```

其分解产物包括 K2YF5、K2YF5, 这一点也可从输出文件 `materials_info.yaml` 获知:

```
decomp:
- K2YF5
- LiF
```

由于 K2LiYF6 不稳定, 目前本模块无法判断出关键杂相, 也无法输出稳定区域图像, 而且, TSC 模块不会进一步做第二阶段的计算。

若用户仍然希望做第二阶段计算, 获得稳定区域化学势, 则可以按照 `2tsc.out` 文件的提示, 可以设置 `excluded_phase` 来排除某些杂项对目标化合物稳定性的影响, 一般选择排除分解物中的一种或多种, 来使得目标化合物拥有可参考的稳定区域。即, 在 `dasp.in` 文件中设置 `excluded_phase = LiF` 或 `excluded_phase = K2YF5`, 亦或 `excluded_phase = LiF K2YF5`, 然后重新运行 TSC 模块。此时, 有可能该化合物仍然不稳定, 可以将当前分解路径中的某些化合物追加写入 `excluded_phase`, 然后再次运行 TSC 模块。

5.5.2.3. 追加计算与分析

在本例中, 排除某些特定杂项后使得目标化合物存在稳定区域的 `dasp.in` 文件参数如下所示:

```
##### Job Scheduling #####
cluster = SLURM      # (job scheduling system)
node_number = 4      # (number of node)
core_per_node = 32   # (core per node)
queue = normal       # (name of queue/partition)
max_time = 24:00:00  # (maximum time for a single DFT calculation)
vasp_path_tsc = /opt/vasp.5.4.4/bin/vasp_std
job_name = submit_job # (name of script)
potcar_path = /opt/POT/potpaw_PBE # (path of pseudopotentials)
max_job = 5

##### TSC Module #####
database_api = ***** # (str-list type)
tsc_only = T
plot_3d = T
excluded_phase = K2LiYF6 K2YF5 LiF KLiYF5 LiYF4
```

本案例中排除的杂相包括 K2LiYF6, K2YF5, LiF, KLiYF5, LiYF4。

对于不稳定的化合物, 由于排除的杂相不同, 稳定区域可能不同, 上述参数仅供参考。

因为总能计算已经完成, 因此很快可以在 `2tsc.out` 中看到相关的稳定性分析信息:

```
analysing the thermodynamic stability of K2LiYF6.
excluded phase of K2LiYF6: K2LiYF6 K2YF5 LiF KLiYF5 LiYF4 .
The stability of K2LiYF6 is: True.
key phases of K2LiYF6 are: KYF4 K3YF6 Li3YF6 KF2 KF Li KY3F10 KY2F7 F2 K Y .
file key_phases_info_recalc.yaml generated.
analysing of K2LiYF6 is done.
```

并且针对上述信息中提到的关键杂相, 第二阶段的计算已经开始, `2tsc.out` 如下:

```

...
Job ***** submitted: /home/fudan/daike/KLiYF/DASP_0219/tsc/K2LiYF6/static_recalc
Job ***** submitted: /home/fudan/daike/KLiYF/DASP_0219/tsc/KYF4/static_recalc
Job ***** submitted: /home/fudan/daike/KLiYF/DASP_0219/tsc/K3YF6/static_recalc
Job ***** submitted: /home/fudan/daike/KLiYF/DASP_0219/tsc/Li3YF6/static_recalc
...
Succeed job *****: /home/fudan/daike/KLiYF/DASP_0219/tsc/K2LiYF6/static_recalc
Succeed job *****: /home/fudan/daike/KLiYF/DASP_0219/tsc/KYF4/static_recalc
Succeed job *****: /home/fudan/daike/KLiYF/DASP_0219/tsc/K3YF6/static_recalc
Succeed job *****: /home/fudan/daike/KLiYF/DASP_0219/tsc/KF2/static_recalc
...

```

若有发现存在任务计算出错，可自行修改第一性计算所需相关参数，如 INCAR 或 KPOINTS 等文件内容，然后再次运行 TSC，具体可参考常见问题板块。

化学势的计算：

根据 DFT 计算的总能，计算 K2LiYF6 的形成能和化学势稳定区间，TSC 模块给出 14 个化学势的端点值，写入 dasp.in：

```

# 顺序与 POSCAR 中元素顺序一致，即第一列是 K，第二列是 Li，第三列是 Y，第四列是 F。
E_pure = -1.086 -1.8579 -6.453 -1.8583
p1 = -0.0059 0.0 -0.1727 -5.5633
p2 = -5.5692 -5.5633 -16.8626 0.0
p3 = -0.4569 0.0 -0.6237 -5.3378
p4 = -5.7947 -5.3378 -16.6371 0.0
p5 = -5.4204 -5.4145 -16.9064 -0.0671
p6 = -5.5546 -5.5487 -16.9064 0.0
p7 = -0.0059 0.0 -0.6629 -5.4816
p8 = -5.4204 -4.1335 -18.1874 -0.0671
p9 = -5.5546 -4.2677 -18.1874 0.0
p10 = -1.2869 0.0 -5.7869 -4.2006
p11 = -1.2869 0.0 -2.0624 -4.8213
p12 = -6.1083 -4.8213 -16.5265 0.0
p13 = -0.5489 0.0 -0.7709 -5.2826
p14 = -5.8315 -5.2826 -16.6187 0.0

```

在 2tsc.out 可以看到程序执行完毕的输出：

```

analysing the thermodynamic stability of K2LiYF6.
excluded phase of K2LiYF6: K2LiYF6 K2YF5 LiF KLiYF5 LiYF4 .
The stability of K2LiYF6 is: True.
key phases of K2LiYF6 are: K3YF6 Li3YF6 KF2 KF KYF4 F2 Li KY3F10 KY2F7 K Y .
analysing of K2LiYF6 is done.
sub-module of tsc: 'auto thermodynamic calculation' ends successfully.
-----
DASP-TSC finished

```

对于三元与四元的化合物，TSC 模块将输出稳定区域图像，及稳定区域各端点处的化学势。对于二维图像，通过目录可以看到：

```

cd tsc
cd 2d-figures/
ls
fig-K2LiYF6.png  fig-K2LiYF6_recalc.png  stable_2d.out  stable_recalc_2d.out

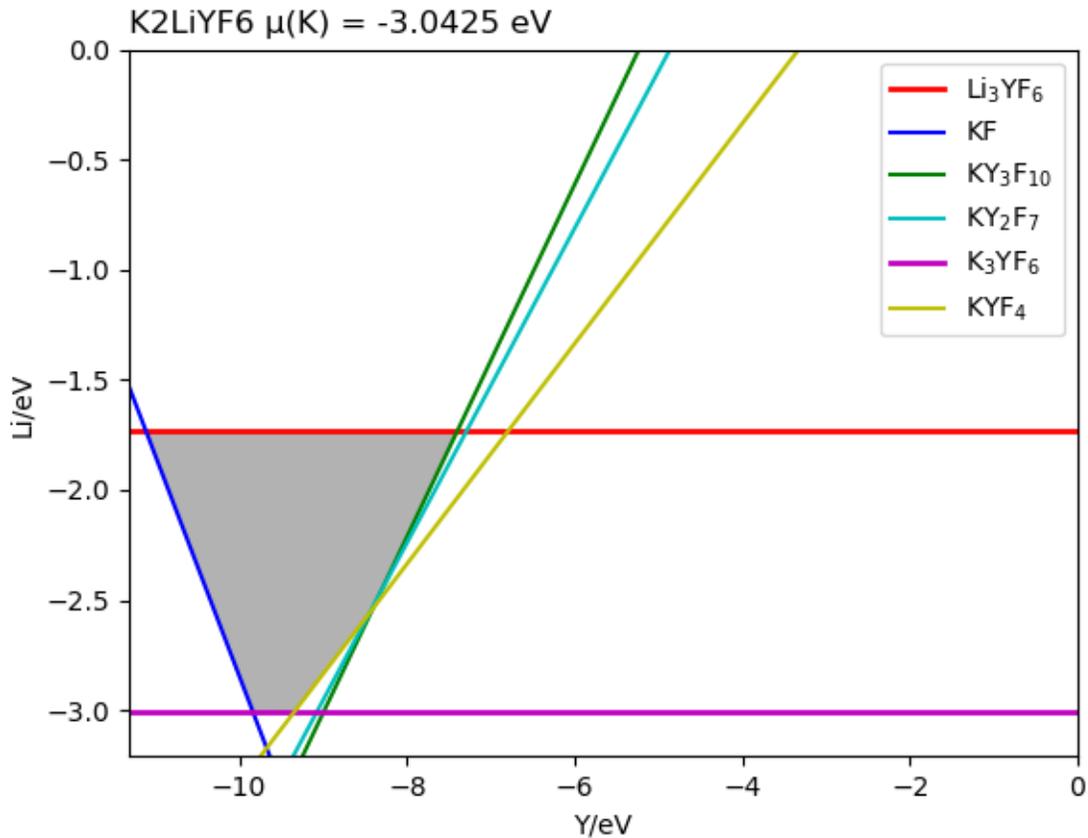
```

目录 K2LiYF6/tsc/2d-figures/ 中的四个文件分别是两次计算与分析过程中绘制的稳定区域图像以及图像中各端

点处的化学势。

查看文件 `stable_2d.out` 与 `fig-K2LiYF6.png`。图 `fig-K2LiYF6.png` 的横纵坐标分别是图中标识元素的化学势，阴影区域则是目标化合物的稳定区域，其边界的每一条线是相应所标识材料恰好处于形成与未形成的临界情况下的化学势曲线，这是第一次计算与分析过程输出的图像。

	Y	Li	K	F
-----	-----	-----	-----	-----
	-7.3952	-1.7304	-3.0425	-3.0094
	-11.1139	-1.7304	-3.0425	-2.3896
	-9.8349	-3.0094	-3.0425	-2.3896
	-9.3452	-3.0094	-3.0425	-2.4712
	-8.4446	-2.5591	-3.0425	-2.6964
	-8.3183	-2.4689	-3.0425	-2.7325



K2LiYF6 的稳定区域图 (来自 MP 数据库)

查看文件 `stable_recalc_2d.out` 与 `fig-K2LiYF6_recalc.png`，这是第二次计算与分析过程输出的数据与图像。

	Y	Li	K	F
-----	-----	-----	-----	-----
	-7.373	-1.7702	-3.0571	-3.0512
	-11.0975	-1.7702	-3.0571	-2.4304
	-9.8165	-3.0512	-3.0571	-2.4304

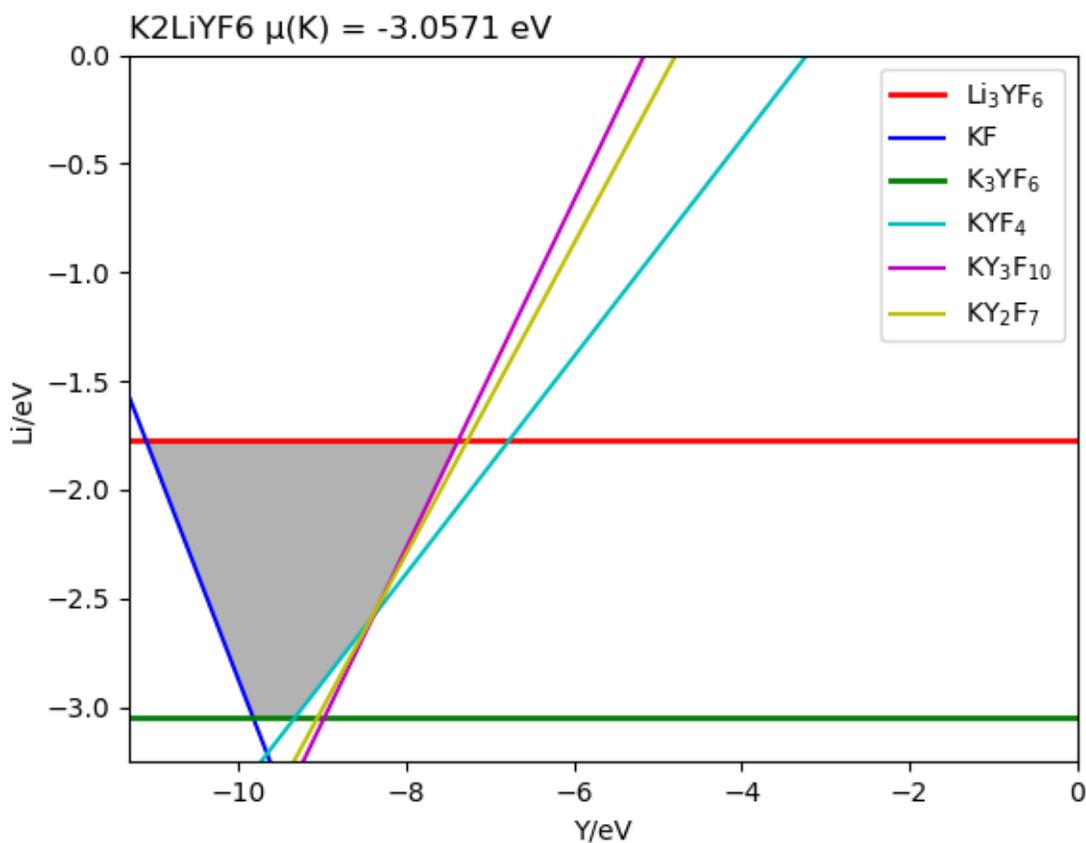
(续下页)

(接上页)

```

-9.3263  -3.0512  -3.0571  -2.5121
-8.4243  -2.6002  -3.0571  -2.7376
-8.2955  -2.5082  -3.0571  -2.7744

```



K2LiYF6 的稳定区域图 (来自第二阶段分析)

对于三维图像，通过目录可以看到：

```

cd tsc
cd 3d-figures/
ls
fig-K2LiYF6_3d.png  fig-K2LiYF6_3d_recalc.png  stable.out  stable_recalc.out

```

目录 K2LiYF6/tsc/3d-figures/ 中的四个文件分别是两次计算与分析过程中绘制的稳定区域图像以及图像中各端点处的化学势。

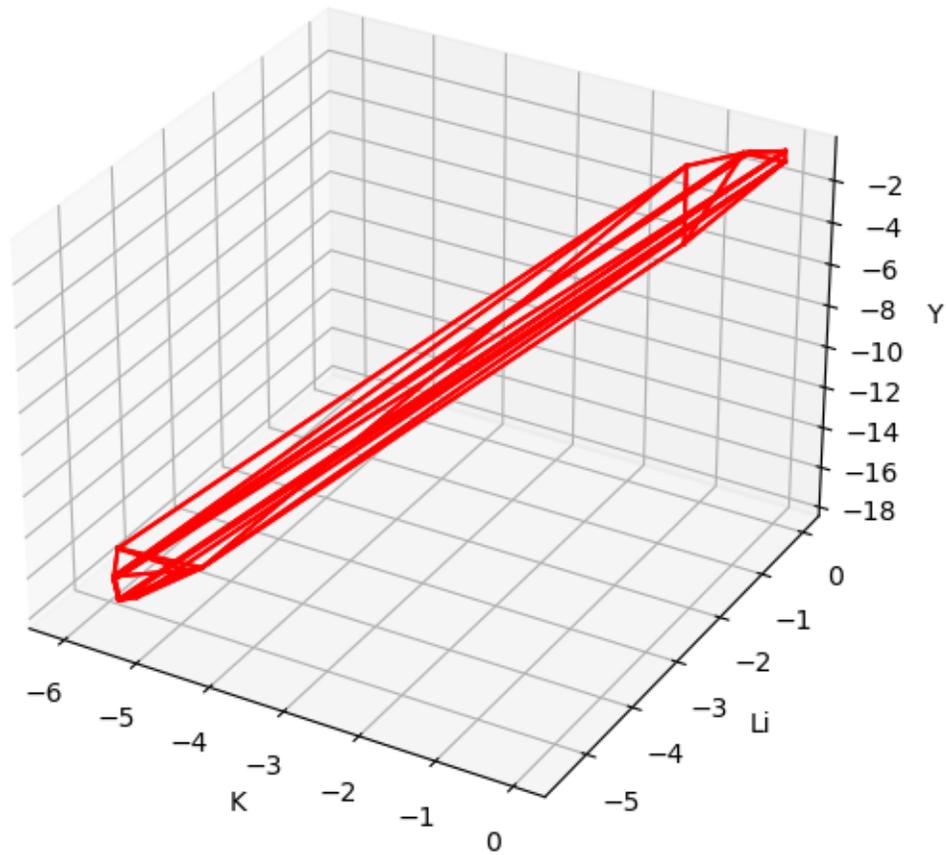
查看文件 stable.out 与 fig-K2LiYF6_3d.png。图 fig-K2LiYF6_3d.png 中所标识三种元素的化学势构成三个坐标轴，红色线条包围区域为 K2LiYF6 的三维稳定区域，这是第一次计算与分析过程输出的图像，该区域各点坐标可通过文件 stable.out 获取。

K	Li	Y	F
-----	-----	-----	-----

(续下页)

(接上页)

-0.0331078	0	-0.806716	-5.39901
-1.31209	0	-5.92265	-4.12003
-0.0331078	0	-0.316988	-5.48063
-0.483403	0	-0.767283	-5.25549
-0.573574	0	-0.911557	-5.20138
-1.31209	2.75724e-17	-2.20396	-4.73981
-5.49866	-5.46555	-16.8041	5.92119e-16
-5.49866	-4.18657	-18.0831	5.92119e-16
-5.51374	-5.48063	-16.7589	1.77636e-15
-5.73889	-5.25549	-16.5337	1.77636e-15
-5.77496	-5.20138	-16.5157	1.18424e-15
-6.0519	-4.73981	-16.4234	0
-5.36558	-5.33247	-16.8041	-0.0665391
-5.36558	-4.05349	-18.0831	-0.0665391



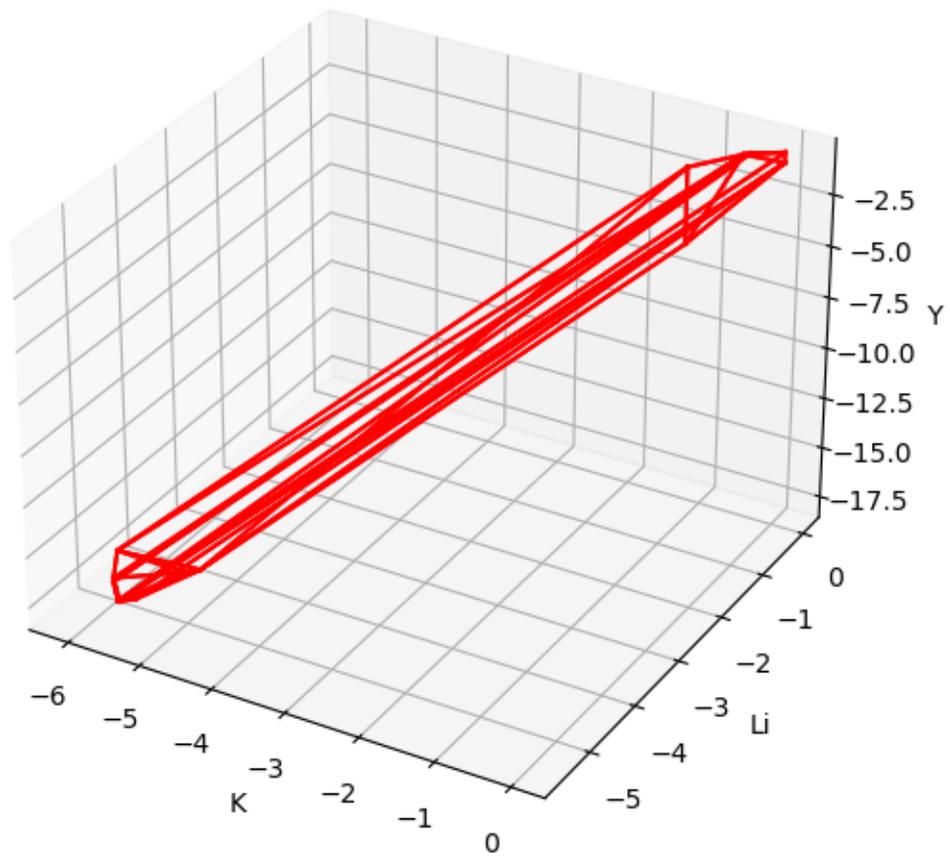
K2LiYF6 的三维稳定区域图 (来自 MP 数据库)

查看文件 stable_recalc_3d.out 与 fig-K2LiYF6_3d_recalc.png, 这是第二次计算与分析过程输出的数据与图像。

K	Li	Y	F
-0.0059	0	-0.1727	-5.5633
-5.5692	-5.5633	-16.8626	0

(续下页)

-0.4569	0	-0.6237	-5.3378
-5.7947	-5.3378	-16.6371	0
-5.4204	-5.4145	-16.9064	-0.0671
-5.5546	-5.5487	-16.9064	0
-0.0059	0	-0.6629	-5.4816
-5.4204	-4.1335	-18.1874	-0.0671
-5.5546	-4.2677	-18.1874	5.92119e-16
-1.2869	0	-5.7869	-4.2006
-1.2869	1.56171e-17	-2.0624	-4.82135
-6.10825	-4.82135	-16.5265	0
-0.5489	0	-0.7709	-5.2826
-5.8315	-5.2826	-16.6187	5.92119e-16



K₂LiYF₆ 的三维稳定区域图（来自第二阶段计算）

5.5.3. Rb2LiInI6 (预测结果: 不稳定)

5.5.3.1. 准备 POSCAR 与 dasp.in

材料 Rb2LiInI6 的 POSCAR 文件可参考 Materials Project 数据库获得, 需用户自行优化或设置晶体结构。本案例采取的 POSCAR 文件如下:

```
Rb2 Li1 In1 I6
1.0
      7.7485766411      0.0000000000      0.0000000000
      3.8742883205      6.7104642143      0.0000000000
      3.8742883205      2.2368214048      6.3266863345
Rb   Li   In   I
2    1    1    6
Direct
0.7500000000      0.7500000000      0.7500000000
0.2500000000      0.2500000000      0.2500000000
0.5000000000      0.5000000000      0.5000000000
0.0000000000      0.0000000000      0.0000000000
0.750886977      0.249112993      0.249112993
0.249112993      0.249112993      0.750886977
0.249112993      0.750886977      0.750886977
0.249112993      0.750886977      0.249112993
0.750886977      0.249112993      0.750886977
0.750886977      0.750886977      0.249112993
```

在 `dasp.in` 文件中, 用户需根据自身情况设置任务脚本相关参数, 并设置 `tsc_only = T` 以及 `database_api`。具体可参考 Cs2AgBiCl6 案例所述。

5.5.2.2. 计算与分析

`host` 结构的总能计算 (与 `MP` 参数保持一致):

TSC 模块将使用 Materials Project 数据库提供的输入参数 (INCAR, KPOINTS, POTCAR) 对用户给定的原胞做结构优化和静态计算, 该计算得到的总能与 `MP` 数据库的总能在可比的 (参照前文案例)。

稳定性与关键杂相快速分析:

TSC 模块将搜寻 `MP` 数据库上所有与 Rb2LiInI6 相竞争的杂项, 根据本步骤的输出文件 `materials_info.yaml` 可以发现, 所有考虑到的杂项包括:

```
secondary_phases:
- - Rb
  - Li
  - In
  - I
  - InI4
  - InI3
  - InI
  - InI2
  - LiInI4
  - Rb3InI6
  - RbInI3
  - RbInI4
  - LiI
```

(续下页)

(接上页)

```

- RbI
- RbI3
- LiIn3
- Li3In
- LiIn
- LiIn2
- Li5In4
- Li2In
- Li13In3
- Li3In2
- Rb3In
- RbIn4
- Rb2In3
- Rb8In11
- Rb3Li

```

通过 DFT 计算的 Rb2LiInI6 的总能与 MP 数据库中杂相的总能, 判断出 Rb2LiInI6 是 **不稳定的**。在 2tsc.out 中可看到相关的信息:

```

...
analysing the thermodynamic stability of Rb2LiInI6.
The stability of Rb2LiInI6 is: False.
Rb2LiInI6 may decomposed into ['RbInI4', 'LiI', 'RbI'].
you can set tag: 'excluded_phase' to get some reference values of chemical potentials.
analysing of Rb2LiInI6 is done.
...

```

K2LiYF6 的 energy_above_hull (eV/atom) 数值输出在文件 materials_info.yaml 中, 其值为正, 与“该化合物不稳定”的分析结果相符。

```
e_above_hull: 0.0819
```

其分解产物包括 RbInI4、LiI、RbI, 这一点也可从输出文件 materials_info.yaml 获知:

```

decomp:
- RbInI4
- LiI
- RbI

```

由于 K2LiYF6 不稳定, 目前本模块无法判断出关键杂相, 也无法输出稳定区域图像, 而且, TSC 模块不会进一步做第二阶段的计算。

若用户仍然希望做第二阶段计算, 获得稳定区域化学势, 则可以按照 2tsc.out 文件的提示, 可以设置 *excluded_phase* 来排除某些杂项对目标化合物稳定性的影响, 一般选择排除分解物中的一种或多种, 来使得目标化合物拥有可参考的稳定区域。

即, 在 dasp.in 文件中设置 *excluded_phase = RbInI4* 或 *excluded_phase = LiI*, 亦或 *excluded_phase = RbInI4 RbI* 等, 然后重新运行 TSC 模块。此时, 有可能该化合物仍然不稳定, 则可以将当前分解路径中的某些化合物追加写入 *excluded_phase*, 然后再次运行 TSC 模块。(可参考 K2LiYF6 的分析过程)

5.6. GaN 中 C_N 缺陷的非辐射俘获系数计算

5.6.1. 运行 CDC 模块

使用 CDC 模块计算非辐射俘获系数前，需要确保以下几点：

- (1) DEC 模块已经计算完成（可以跳过 DDC 的计算），且 `dasp.in` 中 `level` 为 3， C_N 缺陷的初态与末态结构已完成了 HSE 泛函的结构优化。
- (2) 根据形成能关系图，确定深能级的缺陷，并得到相应的转变能级位置。
- (3) 选定要计算的载流子非辐射俘获过程。

对于 GaN 中的 C_N 缺陷，我们想要计算从 -1 价到 0 价的空穴非辐射俘获过程，缺陷能级的能带序号是 256，由于 GaN 的 VBM 存在三重简并，相应的能带序号是 253、254、255，此处采用序号为 253 的能级，因为该能级与缺陷能级之间的电声耦合常数最大（实际使用中，可以选择不同能级多次运行本模块获取相应的电声耦合常熟大小）。采用默认的势能面拟合方法，因此在 `dasp.in` 中写入以下信息：

```
##### CDC Module #####
cdc_job = nonrad_rate
cdc_defect = C_N1
cdc_charge = -1 0 #俘获前带电状态在前，俘获后带电状态在后
cdc_temperature = 300
cdc_band = 253 256 #带边的序号在前，缺陷能级的序号在后
spin_channel = 2
refractive_index = 2.38
```

使用命令 `dasp 5` 执行 CDC 模块。等待期间无需额外操作。

5.6.2. 非辐射俘获系数计算流程

在 HSE 泛函优化的初态和末态结构基础上，CDC 模块会分析两个结构在广义坐标下的差异 Q ，并沿着该方向线性地产生一系列结构。

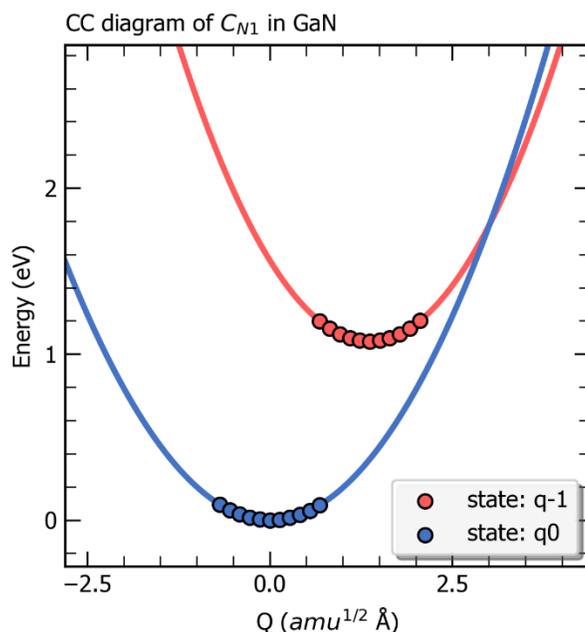
在目录 `cdc/C_N1/Nonrad_calc/_q-1_to_q0/initial_state` 与目录 `cdc/C_N1/Nonrad_calc/_q-1_to_q0/final_state` 中均会出现以下多个静态计算的目录：

```
Q0 Q1 Q-1 Q2 Q-2 Q3 Q-3 Q4 Q-4 Q5 Q-5
```

此外，在目录 `cdc/C_N1/Nonrad_calc/_q-1_to_q0/final_state/el_ph` 中产生以下多个用于计算电声耦合常数的静态计算目录：

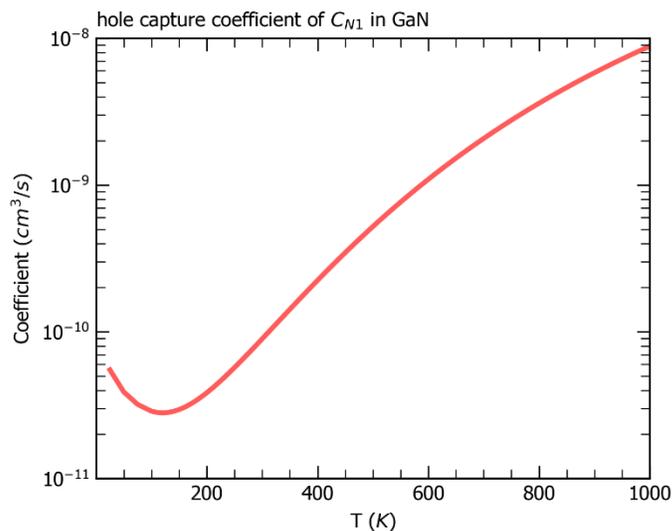
```
Q0.0 Q-1.1 Q1.1 Q-1.64 Q1.64
```

完成上述计算后，CDC 模块可以根据产生的结构及对应的缺陷形成能大小得到初态与末态下的有效声子能量、声子波函数以及末态的黄-里斯因子 (Huang-Rhys factor) 以及用于估算非辐射俘获系数的函数的高斯展宽 (gaussian smearing) 和索莫菲因子 (sommerfeld factor)，还可以获得该缺陷初态与末态的一维位形图，输出为图片 `ccdigram.png`，如下所示。



GaN 中缺陷 C_{N1} 从-1 价到 0 价的一维位形图。

最后，CDC 模块会根据超胞体积、载流子有效质量等数据结合非辐射俘获系数的公式计算输出室温下该系数的大小，并在目录 /cdc 下输出 nonradiative_rate.dat 文件和图片 coefficient.png，如下所示，其中给出了非辐射俘获系数随温度的变化。可以看到，与文献¹中的 Fig. 5 基本一致（由于本例中 $0/-$ 转变能级略大，因此俘获系数略小）。



GaN 中缺陷 C_{N1} 从-1 价到 0 价空穴俘获系数随温度的变化关系。

以下内容来自 CDC 模块的程序日志 5cdc.out :

¹ Audrius Alkauskas, Qimin Yan, and Chris G Van de Walle. First-principles theory of nonradiative carrier capture via multiphonon emission. *Physical Review B*, 90(7):075202, 2014. doi:10.1103/PhysRevB.90.075202.

```

Analysing deltaQ (the structure difference in generalized coordinate) ...
deltaQ between two structures in a.u.:110.4249
deltaQ between two structures in amu^1/2*Angs: 1.369
-----
Generating structures...

transition level is 1.0765 eV
E_zpl ( Energy of zero phonon line ) is 1.0765 eV

Analysing deltaQ (the structure difference in generalized coordinate) ...
deltaQ between two structures in a.u.:110.4249
deltaQ between two structures in amu^1/2*Angs: 1.369
-----
Generating structures...
-----
..
-----
calculation of initial state and final state all finished
-----

analysing for nonradiative carrier capture coefficient...

  electron-phonon coupling constant in eV/(Angs*amu^1/2): 0.1339

  barrier for the nonradiative process is 0.70622 eV

  try to plot the cc diagram...

  cc diagram.png saved in dir /data2/home/.../cdc/C_N1/Nonrad_calc/_q-1_to_q0_

  initial state phonon energy and wavefunction saved in dir /data2/home/.../cdc/C_N1/
↪Nonrad_calc/_q-1_to_q0_/initial_state/phonon

  final state phonon energy and wavefunction saved in dir /data2/home/.../cdc/C_N1/
↪Nonrad_calc/_q-1_to_q0_/final_state/phonon

  effective phonon energy of the final state is 0.04105 eV

  Huang-Rhys factor of the final state is 8.92799

  effective phonon energy of the initial state is 0.04671 eV

  gaussian smearing is 0.03503 eV.   The sommerfeld factor at 300.0 (K) is 11.50398_
↪.

  The carrier capture coefficient at 300.0 (K) is 8.94773e-11 cm^3/s.

see file nonradiative_rate.dat in dir /data2/home/.../cdc for more details.

  coefficient.png saved in dir /data2/home/.../cdc/C_N1/Nonrad_calc/_q-1_to_q0_

----- End of Calculation for Nonradiative Capture Rate -----
↪-----

```

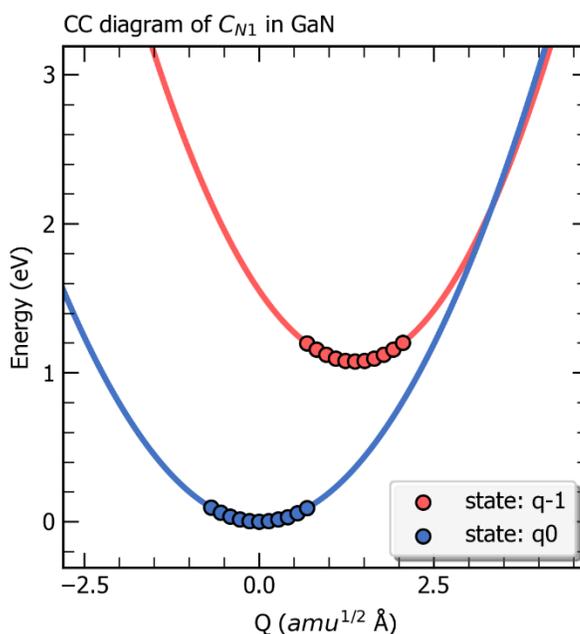
对于非辐射俘获系数的计算，我们也可以采用二阶样条曲线插值的势能面拟合方法（quadratic-spline），修改 dasp.in 文件如下：

```
##### CDC Module #####
cdc_job = nonrad_rate
cdc_defect = C_N1
cdc_charge = -1 0 #俘获前带电状态在前, 俘获后带电状态在后
cdc_temperature = 300
cdc_band = 253 256 #带边的序号在前, 缺陷能级的序号在后
spin_channel = 2
fitting_method = spline
```

同样使用命令 `dasp 5` 执行 CDC 模块。等待期间无需额外操作。

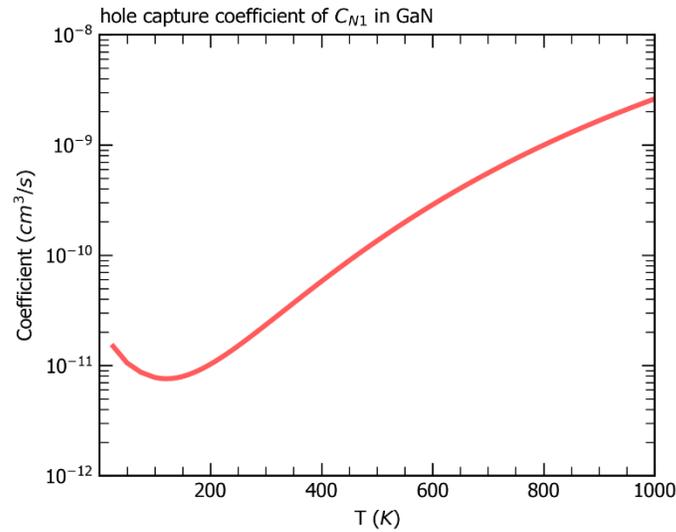
CDC 模块会分析 HSE 泛函优化的初态和末态两个结构在广义坐标下的差异 Q ，并沿着该方向线性地在更大的范围内产生一系列结构。

完成所有静态计算后，CDC 模块可以根据产生的结构及对应的缺陷形成能大小得到初态与末态下的有效声子能量、声子波函数以及末态的黄-里斯因子 (Huang-Rhys factor) 以及用于估算非辐射俘获系数的高斯展宽 (gaussian smearing) 和索莫菲因子 (sommerfeld factor)，还可以获得该缺陷初态与末态的一维位形图，输出为图片 `ccdiagram.png`，如下所示。



GaN 中缺陷 C_{N1} 从-1 价到 0 价的一维位形图。

可以看到，相比 parabolic 方法，采用 spline 的拟合方法将使得俘获势垒增加将近 0.3 eV。我们建议总是优先采用 parabolic 方法进行势能面拟合。最后，CDC 模块会根据超胞体积、载流子有效质量等数据结合非辐射俘获系数的公式计算输出室温下该系数的大小，并在目录 `/cdc` 下输出 `nonradiative_rate.dat` 文件和图片 `coefficient.png`，如下所示，其中给出了非辐射俘获系数以及非辐射俘获截面随温度的变化。



GaN 中缺陷 C_{N1} 从-1 价到 0 价空穴俘获系数随温度的变化关系。

以下内容来自 CDC 模块的程序日志 5cdc.out :

```
Analysing deltaQ (the structure difference in generalized coordinate) ...
deltaQ between two structures in a.u.:110.4249
deltaQ between two structures in amu^1/2*Angs: 1.369
-----
Generating structures...

transition level is 1.0765 eV
E_zpl ( Energy of zero phonon line ) is 1.0765 eV

Analysing deltaQ (the structure difference in generalized coordinate) ...
deltaQ between two structures in a.u.:110.4249
deltaQ between two structures in amu^1/2*Angs: 1.369
-----
Generating structures...
..
-----
calculation of initial state and final state all finished
-----

analysing for nonradiative carrier capture coefficient...

electron-phonon coupling constant in eV/(Angs*amu^1/2): 0.1339

barrier for the nonradiative process is 1.03875 eV

try to plot the cc diagram...
```

(续下页)

(接上页)

```
ccdiagram.png saved in dir /data2/home/chensy/.../cdc/C_N1/Nonrad_calc/_q-1_to_q0_
initial state phonon energy and wavefunction saved in dir /data2/home/chensy/.../
↪cdc/C_N1/Nonrad_calc/_q-1_to_q0_/initial_state/phonon

final state phonon energy and wavefunction saved in dir /data2/home/chensy/.../cdc/
↪C_N1/Nonrad_calc/_q-1_to_q0_/final_state/phonon

effective phonon energy of the final state is 0.04108 eV

Huang-Rhys factor of the final state is 8.77443

effective phonon energy of the initial state is 0.04662 eV

gaussian smearing is 0.03497 eV. The sommerfeld factor at 300.0 (K) is 11.50398.
↪.

The carrier capture coefficient at 300.0 (K) is 2.33508e-11 cm^3/s.

see file nonradiative_rate.dat in dir /data2/home/chensy/.../cdc for more details.

coefficient.png saved in dir /data2/home/chensy/.../cdc/C_N1/Nonrad_calc/_q-1_to_q0_

----- End of Calculation for Nonradiative Capture Rate -----
↪-----
```

6. 常见问题及解决方案

6.1. DASP 相关问题

6.1.1. 如何配置 Pymatgen ?

- 用户在安装 DASP 时会自动安装 Pymatgen，因此无需手动安装。Pymatgen 中的赝势库必须设置为 VASP 的 2003 版赝势库，否则 DASP 程序的计算结果将不可靠；但是在 DASP 的计算中，赝势版本可任意设置。即 `dasp.in` 中的 `potcar_path` 可对应任意版本的 VASP 赝势。

6.1.2. 如何放置 `sxdefectalign` 脚本 ?

- 用户可自行在 <https://sxrepo.mpie.de/projects/sphinx-add-ons/files> 网站下载 `sxdefectalign.bz2`，并赋予其中的程序 `sxdefectalign` 可执行的权限，即 `chmod +x sxdefectalign`，并将其路径加入环境变量。

6.1.3. Prepare 和 Dec 模块 vasp 计算遇到报错应如何处理 ?

- 若遇到 VASP 报错问题，可手动修改 `INCAR` 相关参数，并将该计算目录写入 `dec` 目录下的 `redo.in` 文件，即 `dec/redo.in`，并再次执行程序。

6.1.4. 硬盘存储空间满了，程序无法正常执行。

- DASP 的计算默认输出波函数和电荷密度（可在 PREPARE 计算后手动修改 INCAR，选择不输出），因此需占用较大的硬盘空间。若存储空间用满，可能导致任务系统崩溃。

6.1.5. *vasp_path_tsc* 和 *vasp_path_dec* 可否设置一样？

- 这两个参数可以设置为相同。但是我们建议 *vasp_path_dec* 采用 *vasp_gam* 版本。因为 DASP 目前不支持多 k 点计算缺陷（即不包括能带填充修正）。

6.1.6. 能否考虑自旋极化和自旋轨道耦合？

- DASP 默认产生的 INCAR，是做自旋极化的计算，即 *ISPIN=2*。若需要修改做含自旋轨道耦合的计算，需要在 *dasp.in* 中把 VASP 路径选择 *vasp_ncl* 版本，并且在 PREPARE 程序过后修改 INCAR 中的相关参数。

6.2 VASP 计算相关问题

6.2.1. SYMPREC 参数相关问题导致 VASP 报错。

- 解决方案：在 INCAR 中增大 *SYMPREC* 参数的数值，并再次执行计算。为了避免此错误，用户也可以在 PREPARE 程序过后，在 INCAR 中手动设置 *SYMPREC* 参数。

6.2.2. 使用 *level=2* 或 *3*，HSE 自洽计算时电子步不收敛。

- 解决方案：改变算法，在 INCAR 中设置 *ALGO=Damped* 或 *All*（不可混用 *Normal*）；或增大 *SIGMA* 参数的数值，待计算收敛后，调回 *SIGMA* 并读取收敛的波函数，再次计算。

6.2.3. TSC 计算的第一阶段，*relaxation1* *relaxtion2* 或者 *static* 计算的电子步不收敛。

- 解决方案：TSC 的第一阶段，DASP 采用与 MP 数据库完全一致的 INCAR 参数进行计算（PBE），因此在少数情况下，某些体系可能会不收敛。此时只需改变算法，在 INCAR 中设置 *ALGO=Fast* 或 *Normal*。

6.2.3. DEC 在优化缺陷超胞时，遇到没收敛但是计算停止的情况。

- 解决方案：一般将 CONTCAR 复制为 POSCAR，再次执行计算即可。

7. 发布说明

2022B 版本：

2022 年 12 月 30 日：2022B

CDC 模块中，新增计算缺陷通过非辐射过程俘获电子和空穴载流子的俘获系数（截面）的功能。该功能使用静态耦合公式，并结合一维位形图（configuration coordinate diagram）的方法，模拟载流子从带边态到缺陷态之间的非辐射跃迁过程。具体计算的物理量包括：电声耦合矩阵元、振动波函数重叠积分、缺陷对电子和空穴的非辐射俘获系数（截面）。该结果可以与深能级瞬态谱（DLTS）测量的俘获截面对比，可以作为半导体器件 TCAD 仿真中缺陷的载流子俘获截面的输入参数。

基于计算的非辐射俘获系数（截面），可以根据 Shockley-Read-Hall 公式计算半导体中非平衡载流子由缺陷诱导的非辐射复合寿命。同时，CDC 模块在计算缺陷诱导的光致发光谱的同时，还可以计算缺陷通过辐射过程俘获电子和空穴载流子的俘获系数，基于此，可以进一步计算缺陷通过辐射过程对非平衡载流子寿命的影响。综合多种载流子复合机制，可以分析载流子寿命的主要影响机制，并与实验测量的寿命比较。

该功能的计算可以采用普通的局域密度近似或广义梯度近似泛函、或者杂化泛函进行。