

Title	第一原理電子状態計算による新奇硫化物熱電材料のマテリアルデザインと電子輸送現象の研究
Author(s)	宮田, 全展
Citation	
Issue Date	2017-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/14833
Rights	
Description	Supervisor:小矢野 幹夫, マテリアルサイエンス研究科, 博士

博士論文

第一原理電子状態計算による新奇硫化物熱電材料の マテリアルデザインと電子輸送現象の研究

2017 年 4 月

主指導教員	小矢野	幹夫	教授
副指導教員	下田	達也	教授
副テーマ指導教員	高村	由起子	准教授
審査委員主査	小矢野	幹夫	教授
審査委員	下田	達也	教授
審査委員	水田	博	教授
審査委員	水谷	五郎	教授
外部審査委員	尾崎	泰助	教授
外部審査委員	塩見	淳一郎	教授

北陸先端科学技術大学院大学
マテリアルサイエンス研究科

学籍番号 1540016

宮田 全展

Study of novel sulfide thermoelectric materials and electron transport phenomena using first-principles electronic structure calculation

Masanobu Miyata
School of Material Science
Japan Advanced Institute of Science and Technology

Industrial waste heat of 60% represents a huge unused but available energy resource worldwide. Notably, thermoelectric (TE) conversion, a technology of mutual conversion between thermal energy and electrical energy from the viewpoint of resolving waste heat recovery difficulties. For example, many tellurides such as Bi_2Te_3 or PbTe are well known as good TE materials for applications. They include tellurium, which is present in smaller amounts in the Earth's crust. In recent times, sulfides are attracting attention as alternatives to tellurides because sulfur is an abundant and cheap group 16 element.

The author has investigated the electronic and thermoelectric properties of high power factor sulfide $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{SbS}$ ($x = 0, 0.10, 0.20$, and 0.40) experimentally and theoretically. For mother phase NiSbS shows a metallic conduction, however, the NiSbS shows large thermopower S of $-27 \mu\text{VK}^{-1}$ at 300 K, indicating that the NiSbS is n-type TE material. The power factor $PF (= S^2 \cdot \rho^{-1})$ for NiSbS is extremely high, $1.9 \text{ mWK}^{-2}\text{m}^{-1}$, at 300 K compared to that of high performance TE sulfide materials such as tetrahedrites or colusites. For the DFT calculation result, the chemical potential μ for NiSbS is located near the peak of PF , which results from the pseudo-gap electronic structure. High PF for NiSbS results from the pseudo-gap electronic structure. The pseudo-gap and the filling control of electron are effective to change TE properties.

The electronic and TE properties of V_4GeS_8 and the substitution system $\text{V}_{4-x}\text{Mn}_x\text{GeS}_8$ ($x = 0.02, 0.05$) was investigated experimentally and theoretically. For the mother phase V_4GeS_8 , the electrical resistivity ρ decreases concomitantly with increasing temperature, and the estimated band gap E_g is $0.20(4) \text{ eV}$. The value S is $330 \mu\text{VK}^{-1}$ at 300 K. The broad maximum of S is around 260 K. These results indicate V_4GeS_8 as a p-type narrow gap semiconductor. For density functional theory (DFT) calculation, the E_g is expanded from 30 to 165 meV under the rigid band approximation. The calculated S - T curve of V_4GeS_8 reproduces the experimental S - T of V_4GeS_8 , which denotes that the V_4GeS_8 is a p-type narrow gap semiconductor experimentally and theoretically. The calculated ZT_{DFT} is enhanced by the hole doping of V_4GeS_8 at 340 K. For the Mn substitution $\text{V}_{4-x}\text{Mn}_x\text{GeS}_8$ ($x = 0.02, 0.05$), the S decrease, and the temperature of maximum S is shifted to higher temperature region with increasing x . The ZT enhances with increasing x . These results correspond with the calculated S - T and ZT_{DFT} of hole doped V_4GeS_8 , denoting that the hole doping occurs by the substitution of V^{3+} to Mn^{2+} .

The wide gap sulfide ZnCr_2S_4 and the substitution system $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0, 0.10, 0.25, 0.50, 0.75$) was investigated experimentally and theoretically. The experimental ZnCr_2S_4 shows a non-conduction as an insulator, which is consistent with the DFT calculation result. For the $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0, 0.10, 0.25, 0.50, 0.75$), the ρ of decreases with increasing temperature as a semiconductor behavior. The S shows a large negative value, indicating that these samples were a n-type TE materials. The absolute value of S and slope of S decreases with increasing x , denoting that the electron doping was occurred with the Ga substitution. The calculated x dependence of ZT for ZnCr_2S_4 shows that the $x \sim 0.2$ is suitable. According to this result, the author succeeded the enhancement of ZT for ZnCr_2S_4 .

The author performed the electron transport calculation of 809 sulfides using OpenMX and BoltzTraP and handmade programs. The guideline of the material design for the high performance TE materials was established. The suitable condition of the high ZT materials is that thermopower S is between 140 and $170 \mu\text{VK}^{-1}$, or the Lorentz number L is $2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2\text{K}^{-2}$, or the B factor ($= \kappa_{\text{el}} / (\kappa_{\text{el}} + \kappa_{\text{lat}})$) is 0.6 . The suitable primitive cell volume is about 3000 bohr^3 .

Keywords: thermoelectric conversion, sulfides, first-principle calculation, electron transport calculation, 3d transition metal, high-throughput screening

目次

1 章 序論	6
1.1 世界のエネルギー事情.....	6
1.2 熱電変換技術.....	7
1.3 硫化物熱電材料	8
2 章 第一原理電子状態計算.....	11
2.1 密度汎関数理論	11
2.2 OpenMX	12
2.3 BoltzTraP ^[16]	13
2.4 OpenMX と BoltzTraP をつなぐインターフェイスプログラムの開発.....	14
2.5 ボルツマン輸送方程式 ^[19,20]	15
2.6 ランダウアー理論 ^[21]	19
2.7 熱電材料のマテリアルデザインにおける先行研究.....	22
2.8 本研究の位置づけと目的.....	22
3 章 巨大な出力因子を示す 3d 遷移金属硫化物ウルマナイト NiSbS の電子輸送現象.....	23
3.1 ウルマナイト NiSbS の結晶構造	23
3.2 試料作製	23
3.3 粉末 X 線回折.....	25
3.4 熱電物性	28
PPMS-ACT による電気抵抗率 ρ の温度依存性の測定.....	28
PPMS-TTO(Thermal Transport option)による定常熱流法を用いた 2 端子法測定	29
3.4.1 電気抵抗率 ρ	31
3.4.2 熱電能 S.....	32
3.4.3 出力因子 PF.....	33
3.4.4 熱伝導率	35
3.5 電子輸送計算	36
3.6 第一原理電子状態計算(E-k 関係と電子状態密度)	39
3.7 まとめ.....	40
4 章 狭ギャップ 3d 遷移金属硫化物 V ₄ GeS ₈ の熱電物性	41
4.1 V ₄ GeS ₈ の結晶構造	41
4.2 E-k 関係・電子状態密度.....	42
4.3 試料作製	44
4.4 粉末 X 線回折.....	44

4.5.1 電気抵抗率 ρ	45
4.5.2 熱電能 S	48
4.5.3 熱伝導率 κ	49
4.5.4 無次元性能指数 ZT の温度依存性	50
4.6 電子輸送計算	51
熱電能 S	51
電子の緩和時間 τ_{el} の見積もり	53
4.7 まとめ	54
5 章 ワイドギャップ硫化物スピネル $ZnCr_2S_4$ の電子輸送特性と元素置換効果	55
5.1 $ZnCr_2S_4$ の結晶構造	55
5.2 試料作製	56
5.3 粉末 X 線回折	57
5.4 SEM-EDX	57
5.5 熱電物性	59
高温熱電物性測定装置 RZ2001i による熱電能 S と電気抵抗率 ρ の測定	59
5.5.1 電気抵抗率 ρ	61
5.5.2 熱電能 S	63
5.5.3 熱伝導率 κ	64
5.6 第一原理電子状態計算	65
5.6.1 E-k 関係	66
5.6.2 電子状態密度	68
5.7 電子輸送計算	71
5.8 まとめ	74
6 章 809 種類の硫化物の電子輸送計算	75
6.1 OpenMX と BoltzTraP を用いた電子輸送計算の計算スキーム	75
6.2 電子輸送計算	77
6.3 評価関数	77
6.4 スクリーニングの妥当性	78
6.5 各電子輸送特性の相関	84
6.6 候補材料	118
$Al_{5-x}Zn_xCuS_8$ ($x = 0, 1$)	118
$Ga_{2-x}Zn_xSnS_5$ ($x = 0, 0.25$)	120
$MnPS_3$, $MnP_{0.5}Ge_{0.5}S_3$, $Mn_{0.5}Zn_{0.5}PS_3$	122
$Ti_2Cu_{1-x}Zr_xS_4$ ($x = 0, 0.50$)	125
ZrP_2S_6 , $Zr_{0.5}Ga_{0.5}P_2S_6$, $Zr_{0.5}P_{2.5}S_6$	127
$Cu_3P_{1-x}Si_xS_4$ ($x = 0, 0.5$)	130

結論	132
参考文献	134
謝辞	137
Appendix.....	138
スクリーニングで計算した硫化物のリスト.....	138
MX_TraP.sh	145
研究業績	177

1 章 序論

1.1 世界のエネルギー事情

一次産業におけるエネルギーの内、約 66%が未利用排熱として無駄に捨てられている。その未利用排熱の内、蒸気タービンを用いてエネルギー回収が困難な 150℃以下の低温排熱が大きな割合を占めており、低温排熱からエネルギーを回収する革新的なエネルギー回生技術の開発が求められている。

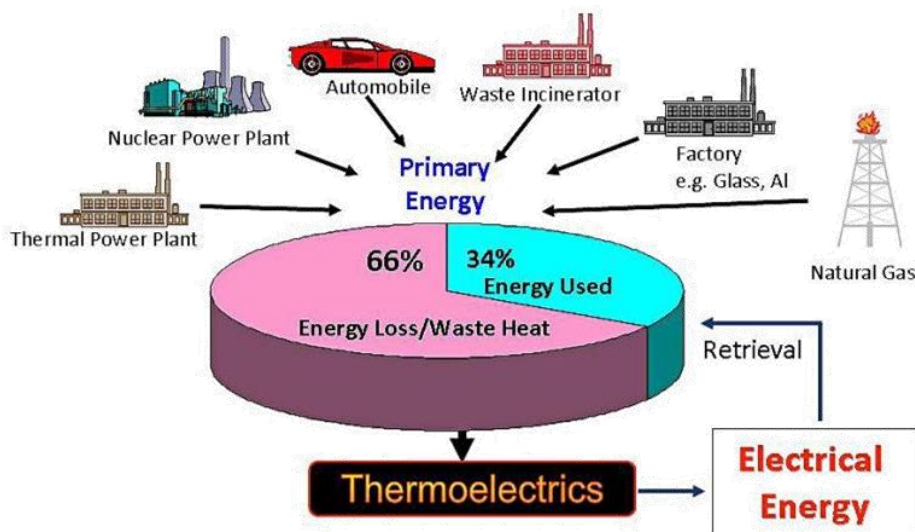


Fig. 1 一次産業エネルギーの排熱の内訳^[1]

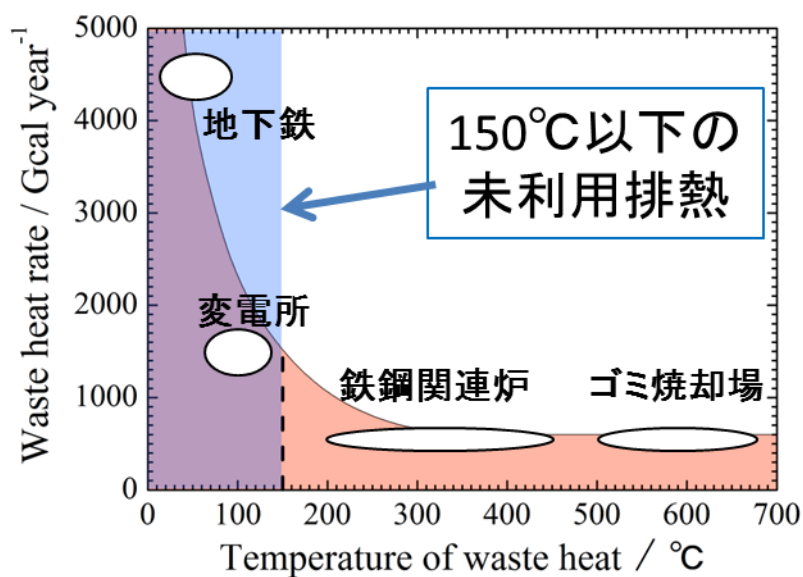


Fig. 2 未利用排熱の温度領域ごとの分布^[2]

1.2 熱電変換技術

熱電変換技術とは、電気エネルギーを熱エネルギーに変換するペルチェ効果を用いた精密温度制御や冷却と、熱エネルギーを電気エネルギーに変換するゼーベック効果を用いた発電などを指す。

ゼーベック効果は 1821 年に T. J. Seebeck によって発見され、ペルチェ効果は 1834 年に J. C. A. Peltier によって発見された[3]。ゼーベック効果の応用例として、自動車などのエンジンや焼却炉などの産業排熱から発電などが挙げられる。ペルチェ効果の応用例は、無音の小型冷蔵庫などが挙げられる[4]。

実際の応用には、Fig. 3 のように p 型熱電材料と n 型熱電材料を電極で接合した π 型素子を、温度差方向に対して平行に並べたモジュールを用いる。この素子に直流電流を流すと、接合部で発熱と吸熱が生じる(ペルチェ効果, Fig. 3(b))。一方、素子の両端に温度差をつけると起電力を生じる(ゼーベック効果, Fig. 3(a))。

この他にも、トムソン効果も熱電効果の一つである。トムソン効果は、場所によって温度の異なる一つの導体に電流を流したとき、導体内にジュール熱以外の発熱または吸熱が発生する現象である。

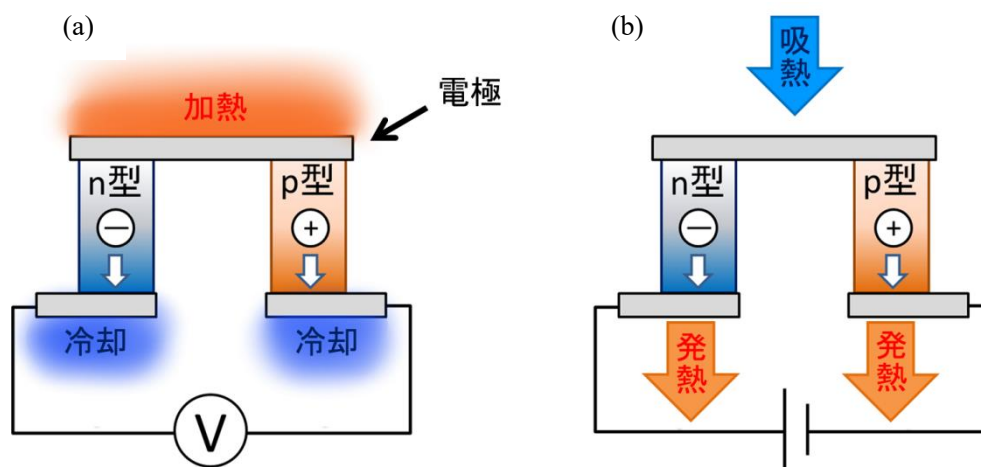


Fig. 3 ゼーベック効果とペルチェ効果の概略図

1.3 硫化物熱電材料

熱電発電素子として応用され始めている代表的な熱電材料に Bi_2Te_3 、 PbTe があげられる。これらは、高い熱電変換性能を有するが、希少元素テルル Te を多く含有するため応用上問題となっている。希少元素を含まない環境に環境調和型熱電材料の候補として、硫化物熱電材料があげられる。硫化物熱電材料の主成分である硫黄 S は、元素周期表上で Te と同じ 16 族に属するため性質が似ており、かつ地殻に豊富に存在するため安価である[5]。近年、硫化物熱電材料は精力的に研究が行われており、高い熱電性能を示す硫化物熱電材料がいくつか報告されている。[6]

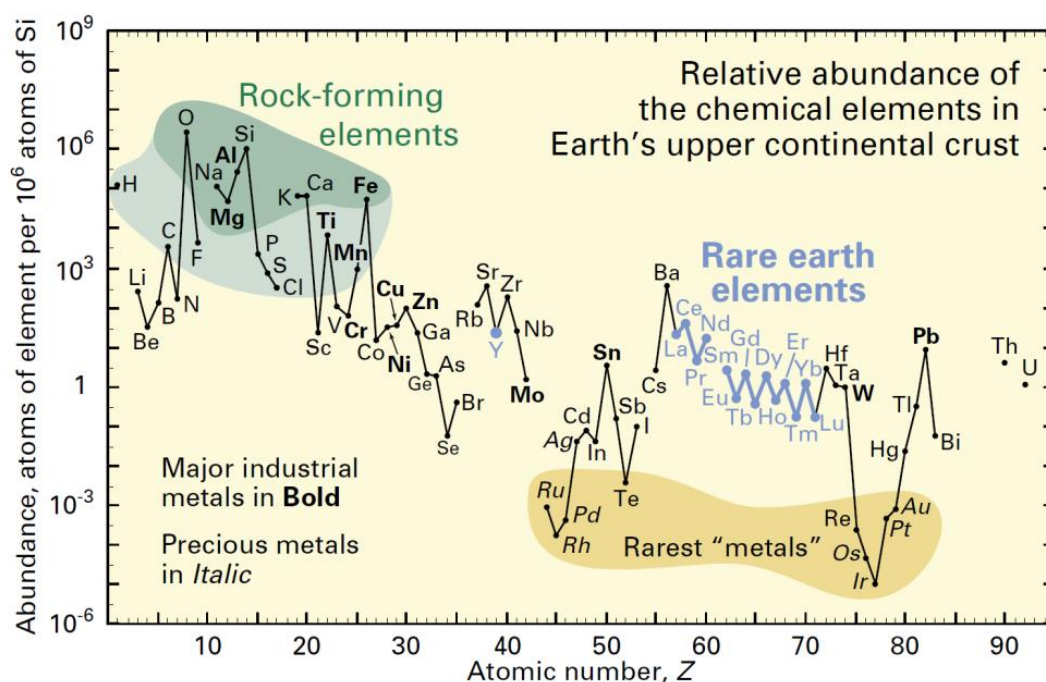


Fig. 4 元素ごとの地殻埋蔵量

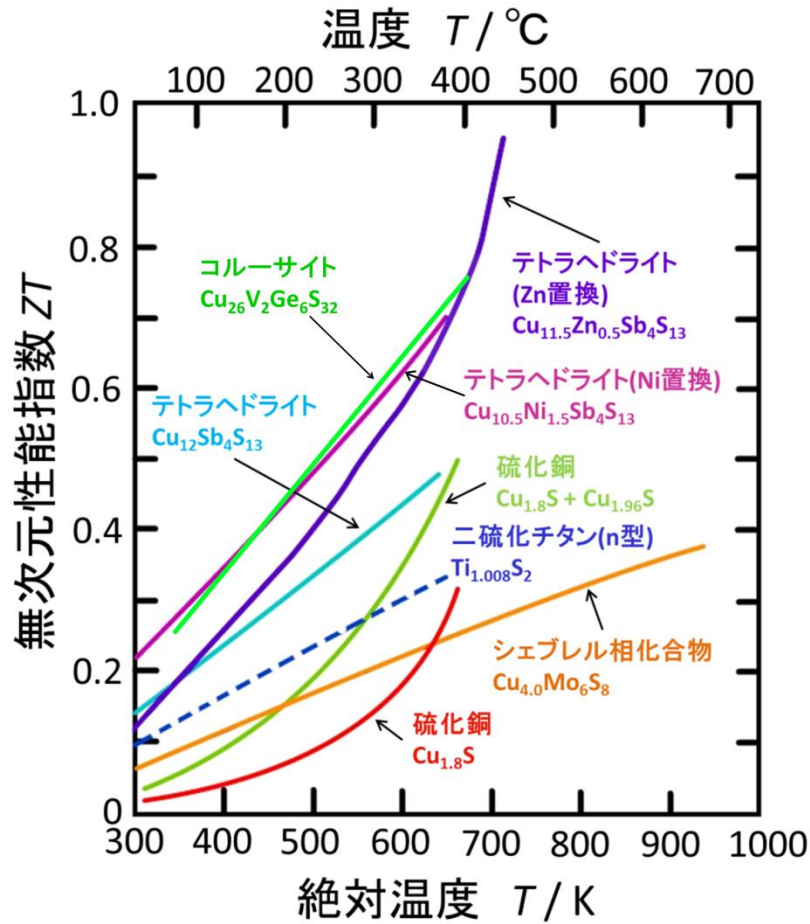


Fig. 5 硫化物熱電材料の無次元性能指数 ZT の温度依存性

近年、特に注目を集めている硫化物熱電材料としてテトラヘドライト $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ [7]やコルーサイト $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ ($M = \text{Sn}, \text{Ge}$)[8]がある。

これらは硫化物熱電材料の中で最高の性能を示す物質群であるが、その材料設計指針は実験による経験則に基づくものであった。具体的には

- ① 高い結晶対称性を有するため化学ポテンシャル μ 近傍のバンドの縮重度が高くなり、出力因子が増強される
- ② 単位胞中に含まれる原子数が多いため、全フォノンモード数に対して光学フォノンモードの割合が増え、フォノンの平均群速度が低減することから低い熱伝導率を示す
- ③ 3d 遷移金属の 3d 軌道と硫黄 S の 3p 軌道の混成軌道から成る鋭い状態密度が生じることによって出力因子が向上する

である。どれも基本的な固体物性の知識から得られる単純な材料設計指針ではあるが、これらに基づいて創製されたテトラヘドライトやコルーサイトは ZT で 1 に近い性能を示すという実績がある。

しかし応用の観点からすると、さらなる高性能硫化物熱電材料の創製を行うためには上記のよ

うな経験的な材料設計指針だけでなく、より材料の電子物性・フォノン物性に踏み込んだマテリアルデザインを行う必要がある。そのため近年では大規模計算機を活用した第一原理計算により材料の熱電物性・フォノン物性を予測し、より効率よく材料探索を行おうとする流れができ始めている。本稿では、第一原理計算を用いた最新のマテリアルデザインの研究について紹介し、本研究の目的と位置づけについて述べる。

2 章 第一原理電子状態計算

2.1 密度汎関数理論

電子の多体問題を解くうえで、系の基底状態を一電子近似の電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数として表現するのが密度汎関数理論である。密度汎関数理論は背理法を用いて Hohenberg, Kohn によって証明され、その後、証明の不十分な部分について Levy による修正を経て証明が完成された。[9, 10]さらに、Hohenberg, Kohn によって $\rho(\mathbf{r})$ を求め、波動関数 $\varphi(\mathbf{r})$ 、エネルギー固有値 $E(\mathbf{r})$ を一意に決定する具体的な計算手法として Kohn-Sham 方程式が考案されたことで実用的なものとなった。現在、密度汎関数理論は電子状態計算において世界で最も広く用いられている。密度汎関数理論の最大の利点は、他の第一原理計算手法である波動関数理論、量子モンテカルロ法、多体グリーン関数法などと比べ、低計算コストで比較的高精度な計算が行える点である。一方で基底状態しか計算できないことやバンドギャップを過小評価するといった欠点も存在する。

次に密度汎関数理論を用いた第一原理電子状態計算の具体的な流れについて示す。この手法では、初期条件として $\rho(\mathbf{r})$ を与え Kohn-Sham 方程式を自己無撞着場(Self-Consistent field = SCF) で解くことで、最終的に基底状態の $\varphi(\mathbf{r})$ 、 $E(\mathbf{r})$ を得る。計算の概略図を Fig. 6 にしめす。

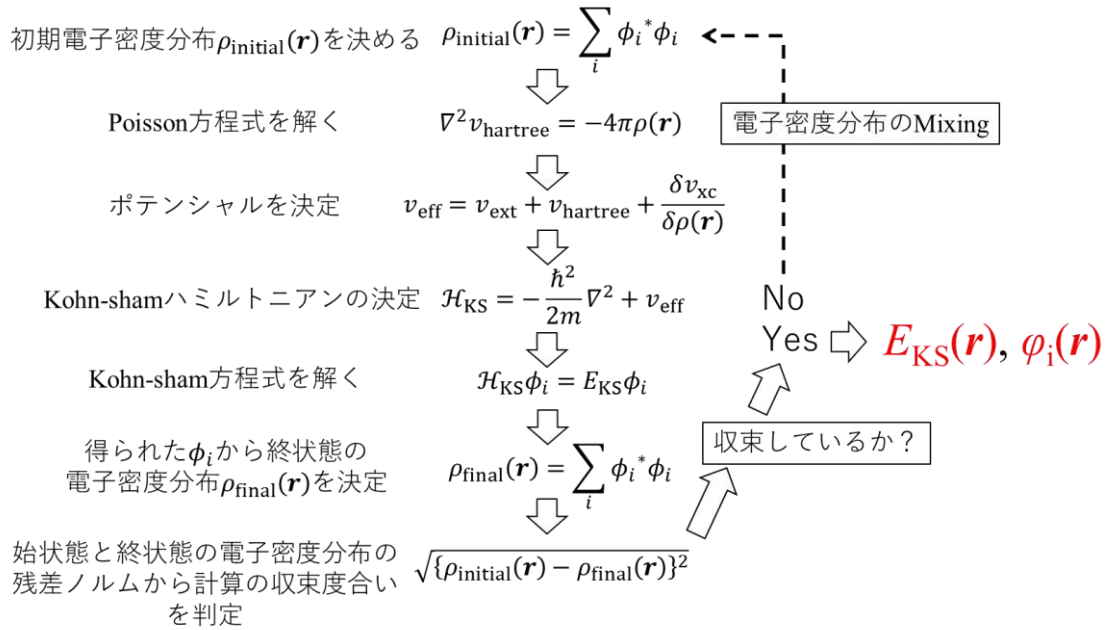


Fig. 6 SCF 計算の流れ

2.2 OpenMX

OpenMX (Open source package for Material eXplorer)は密度汎関数理論に基づく第一原理計算ソフトウェアパッケージである[11]. ノルム保存擬ポテンシャル・最適化擬原子基底関数[12][13]を用いているため低計算コスト・高精度な第一原理計算を実現している. 現在(2017 年 5 月)の最新バージョンは OpenMX3.8.3 である. OpenMX はバンド計算のみならず様々な DFT, MD 計算を行うことができる強力なツールである. ここでは特に熱電変換材料の電子輸送特性を議論するうえで重要な計算オプションと計算の概略図を Fig. 7 に示す.

- バンド分散
- 電子状態密度
- 様々な交換相関ポテンシャル(LDA, LSDA, GGA)
- スピン軌道相互作用の計算
- 有効ハバードポテンシャル U_{eff} を取り入れた電子相関の強い系の計算
- Full-auto variable cell relaxation
- 非平衡・平衡グリーン関数を用いた透過率の計算
- Band unfolding 法
- Order N 法
- Wannier 関数の計算

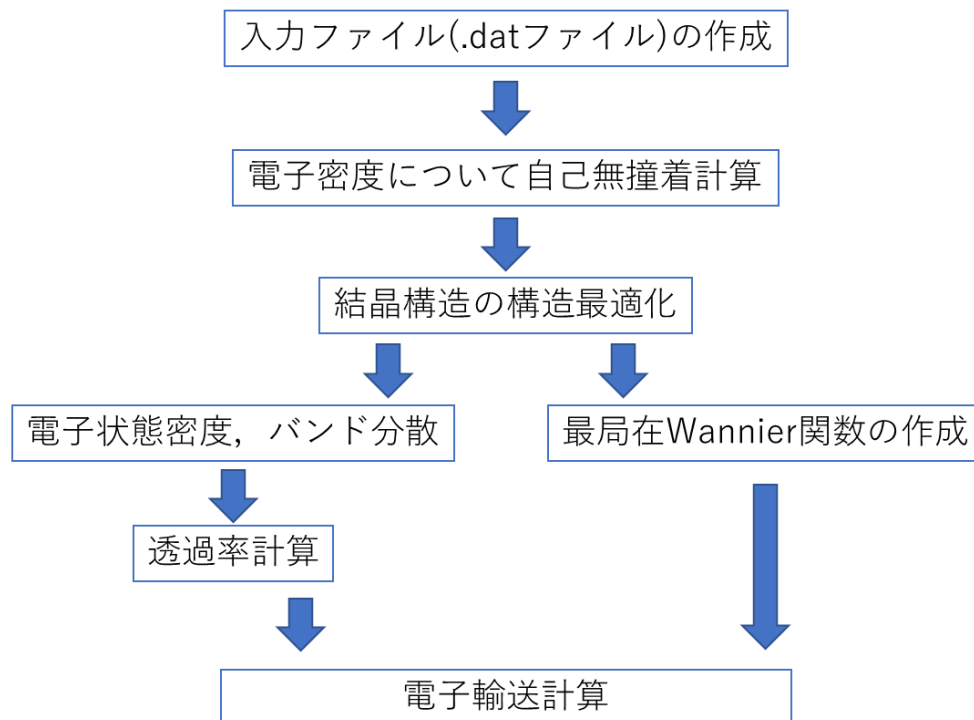


Fig. 7 OpenMX を用いた電子輸送計算までの流れ

現状, OpenMX を用いて熱電物性を計算するには, 電子の透過率を計算し, ランダウアー理論に基づくソフトウェア QTWARE^[14]を用いて計算するか, Wannier 関数を計算し, ボルツマン理論に基づくソフトウェア Wannier90^[15]を用いて計算することが可能である.

2.3 BoltzTraP^[16]

BoltzTraP はボルツマン理論に基づく電子輸送計算コードである. 熱電変換材料の電子輸送計算において最も広く使用されているオープンソースコードであり, 結晶構造の情報・固有値解・ k 点を元に緩和時間近似における電子輸送特性を計算することが可能である. 具体的には, 熱電能 S , 電気伝導率 σ_{el}^{-1} , 電子熱伝導率 $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1}$, ホール係数 R_{H} , 電子比熱 C_{el} , パウリ常磁性磁化率 χ_{el} が計算可能である. τ_{el} は電子の緩和時間である. 以下に熱電特性を計算するうえで重要な計算機能を列挙する.

- 各電子輸送特性($S, \sigma_{\text{el}}^{-1}, \kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1}, R_{\text{H}}, C_{\text{el}}, \chi_{\text{el}}$)の計算
- バンドギャップ E_{g} を可変パラメータとした電子輸送係数の計算
- 電荷ドーピング量を可変パラメータとした電子輸送係数の計算
- 化学ポテンシャルの温度依存性の計算

テンソル成分を分解することで各結晶方位の熱電性能の計算も可能性である. リジッドバンドモデルのもと, 非占有軌道をシフトさせ任意のバンドギャップでの電子輸送計算, doping level を変えての化学ポテンシャル μ の温度依存性・電子輸送特性の化学ポテンシャル依存性も計算可能であり, 熱電特性を計算するのに非常に充実している.

BoltzTraP 単一ではバンド計算ができないため電子輸送計算を行うには他のソフトウェアを用いてあらかじめ E - k 関係を計算する必要がある. 現在, WIEN2k^[17], VASP^[18]といった電子状態計算ソフトウェアは BoltzTraP とのインターフェイスが完備されており, 各ソフトウェアで得られた出力結果を直接 BoltzTraP の入力ファイルとして用いることが可能である. しかし, これらのソフトウェアは高精度ではあるが計算コストが高かったり, 有償であることから広く一般ユーザーが電子輸送計算を行うには不十分である. そのため, オープンソースコードであり低計算コスト・高精度な電子状態計算が実行可能な OpenMX と BoltzTraP をつなぐインターフェイスを開発できれば, より広く一般ユーザーが電子輸送計算を実行でき, 第一原理計算と熱電変換の両分野の相互活性につながる事が期待できる.

2.4 OpenMX と BoltzTraP をつなぐインターフェイスプログラムの開発

メインプログラムは OpenMX の出力ファイル(.out ファイル)から必要な情報を抜き出して整理し, BoltzTraP の入力ファイル(.energy, .struct, .intrans ファイル)を生成するプログラムである. .energy ファイルには固有値解と k 点の情報, .struct ファイルには結晶構造の情報, .intrans ファイルには電子輸送計算の計算条件の情報が格納されている.

メインプログラム(プログラム名: MX_TraP.sh)の概要図を Fig. 8 に示す.

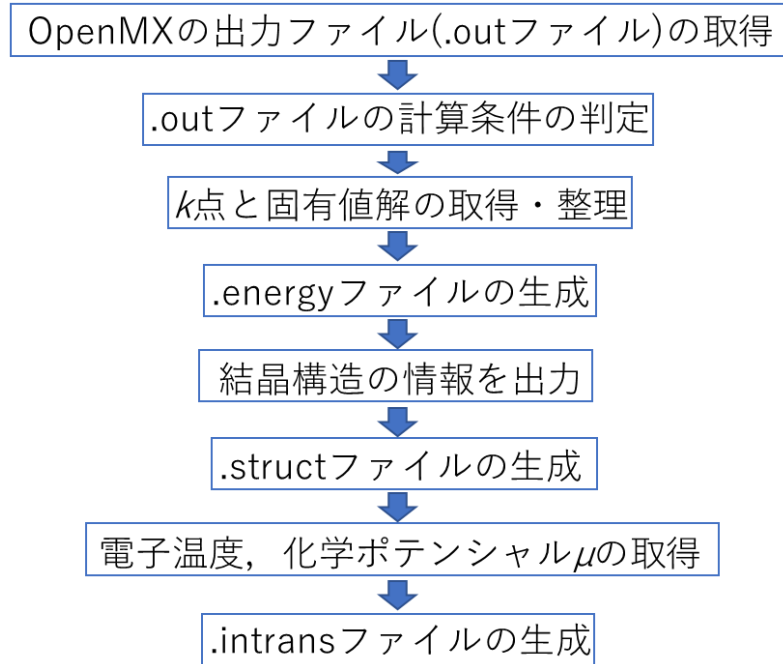


Fig. 8 プログラムの処理の流れ

.energy ファイルについては k 点($k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$)が重ならないよう k 点と固有値解のセットを取得する必要がある. 特にノンコリニア DFT の場合は k 点が原点に対して対称であり, 注意が必要である. プログラム内では, 例えば k 点が奇数個でかつ全ての k 点を並べると $(k_x, k_y, k_z) = (-1, -1, -1), (-0.9, -0.9, -0.9), \dots, (0, 0, 0), \dots, (0.9, 0.9, 0.9), (1, 1, 1)$ であるなら, プログラムではノルムが同じ k 点は省略し, $(k_x, k_y, k_z) = (-1, -1, -1), (-0.9, -0.9, -0.9), \dots, (0, 0, 0)$ までの k 点と固有値解を取得している. k 点が偶数個の場合は $(k_x, k_y, k_z) = (-1, -1, -1), (-0.9, -0.9, -0.9), \dots, (-0.1, -0.1, -0.1), (0.1, 0.1, 0.1), \dots, (0.9, 0.9, 0.9), (1, 1, 1)$ の内, $(k_x, k_y, k_z) = (-1, -1, -1), (-0.9, -0.9, -0.9), \dots, (-0.1, -0.1, -0.1)$ までの k 点と固有値解を取得している. .struct ファイルの単位胞ベクトルは, BoltzTraP のプログラム内で座標系(デカルト座標)・方向余弦が定義されているので, その定義に従って単位胞ベクトルを記述する必要がある. また単位は Bohr である.

2.5 ボルツマン輸送方程式^[19,20]

量子力学が発達する前に考案されたドルーデ理論をもとに、量子力学的なフェルミ統計を考慮して考案されたのがボルツマン輸送方程式である。緩和時間 τ の取り扱いには古典論的な緩和時間近似を用いているため、ボルツマン輸送方程式は半古典論と言われている。厳密にはフェルミの黄金律を用いて τ を k 点一つ一つについてそれぞれ厳密に計算すれば、緩和時間近似を用いずにボルツマン輸送方程式を解くことも可能である。

次にボルツマン輸送方程式を用いた電子輸送係数の導出過程について示す。ドルーデ理論では、電子の散乱確率は電子の運動量に比例すると仮定したが、ボルツマン輸送方程式では運動量空間だけでなく実空間についても電子の分布を考慮する。系が全体で定常状態にあるとき

$$\left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\partial t}\right)_{\text{diffusion}} + \left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\partial t}\right)_{\text{field}} + \left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\partial t}\right)_{\text{scatter}} = 0 \quad (1)$$

が成り立つ。 $f(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ はある時間における電子分布を表す。第1項目は温度分布によって化学ポテンシャル μ に偏りが生じ、電子分布が実空間で偏ることを意味している。第2項目は外部電場 E によって電子の運動量に偏りが生じ、運動量空間の電子分布に偏りが生じることを意味している。第3項目は電子の散乱確率にかかわる項である。定常状態ではこれら3項の和は0になる。次にそれぞれの項について考察を進める。

系の実空間に局所的に温度分布が生じると、温度に応じて μ が変化し実空間において μ に偏りが生じる。しかし、定常状態では μ は実空間のどこを調べても等しくなくてはならず、偏りを打ち消すように電子拡散が生じる。電流方向を正と定義し、実空間の分布の微小時間変化を考えて第一項目を変形すると

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\partial t}\right)_{\text{diffusion}} &= \frac{f(\mathbf{r} - \delta\mathbf{r}, \mathbf{k}) - f(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\delta t} \\ &= \frac{\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} \{f(\mathbf{r} - \delta\mathbf{r}, \mathbf{k}) - f(\mathbf{r}, \mathbf{k})\}}{\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} \delta t} \\ &= \frac{\mathbf{v} \{f(\mathbf{r} - \delta\mathbf{r}, \mathbf{k}) - f(\mathbf{r}, \mathbf{k})\}}{\delta \mathbf{r}} \\ &= -\mathbf{v} \nabla f(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \\ &= -\mathbf{v} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \\ &= -\mathbf{v} \frac{\partial}{\partial T} f(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \nabla T \end{aligned} \quad (2)$$

ここでフェルミディラックの分布関数を $f_{\text{FD}}(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ 、平衡状態からの電子分布のズレを $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ と置く

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{k}) - f_{\text{FD}}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \phi(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \quad (3)$$

式(2)(3)より

$$\left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\partial t}\right)_{\text{diffusion}} = -\mathbf{v} \frac{\partial}{\partial T} f_{\text{FD}}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \nabla T - \mathbf{v} \frac{\partial}{\partial T} \phi(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \nabla T \quad (4)$$

ここでは、実空間の電子分布は μ の温度依存性によって生じることを考慮して、温度微分の形に変形している。(4)の第2項目は微小量なので無視する。最終的に(4)式は温度とエネルギーが線形関係にあるとして(線形応答理論)以下のように変形できる。

$$\left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\partial t}\right)_{\text{diffusion}} = \mathbf{v} \frac{\partial f_{\text{FD}}(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\partial \varepsilon} \left(\frac{\varepsilon - \mu}{T} + \frac{\partial \mu}{\partial T}\right) \quad (5)$$

次に式(1)の第2項目について式変形を行う。式変形は第1項目とほぼ同様である。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\partial t}\right)_{\text{field}} &= \frac{f\left(\mathbf{r}, \mathbf{k} - \frac{d\mathbf{k}}{dt} \delta t\right) - f(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\delta t} \\ &= \frac{\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial t} \{f(\mathbf{r}, \mathbf{k} - d\mathbf{k}) - f(\mathbf{r}, \mathbf{k})\}}{\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial t} \delta t} \\ &= -\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial t} \nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \end{aligned} \quad (6)$$

ここで、

$$\begin{aligned} \hbar \mathbf{k} &= m \mathbf{v} \\ \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial t} &= \frac{1}{\hbar} m \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} (-|e| \mathbf{E} - |e| \mu_0 \mathbf{H}) \end{aligned} \quad (7)$$

かつ、磁場の項を無視すると、(3)(6)(7)より

$$\left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\partial t}\right)_{\text{field}} = \frac{|e| \mathbf{E}}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} f_{\text{FD}}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) + \frac{|e| \mathbf{E}}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \phi(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \quad (8)$$

ここで、線形応答理論を用いて波数をエネルギー一項で書き換えると

$$\nabla_{\mathbf{k}} f_{\text{FD}}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{k}} f_{\text{FD}}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \quad (9)$$

ここで

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \\ \frac{\partial \varepsilon}{\partial k} &= \frac{\hbar^2 k}{m} = \frac{\hbar m v}{m} = \hbar v \end{aligned} \quad (10)$$

(8)(9)(10)より

$$\left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\partial t}\right)_{\text{field}} = |e| \mathbf{E} v \frac{\partial f_{\text{FD}}(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\partial \varepsilon} + |e| \mathbf{E} v \frac{\partial \phi(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\partial \varepsilon} \quad (11)$$

(11)の第二項目はオームの法則に一致しない微小量なので無視をする。

電子の緩和時間 τ がすべての波数 k で等しく、フェルミディラックの分布関数の位相空間分布の

偏りの大きさに電子の散乱確率(= $1/\tau$)が比例するという緩和時間近似を用いて式(1)の第三項目は以下のように書き表せる.

$$\left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\partial t}\right)_{\text{scatter}} = \frac{1}{\tau} \{f(\mathbf{r}, \mathbf{k}) - f_{\text{FD}}(\mathbf{r}, \mathbf{k})\} = \frac{\phi(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\tau} \quad (12)$$

以上, (1)に(5)(11)(12)を代入すると,

$$\mathbf{v} \frac{\partial f_{\text{FD}}(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\partial \varepsilon} \left(\frac{\varepsilon - \mu}{T} + \frac{\partial \mu}{\partial T} \right) + |e| \mathbf{E} \mathbf{v} \frac{\partial f_{\text{FD}}(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\partial \varepsilon} + \frac{\phi(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\tau} = 0 \quad (13)$$

となる. (13)の方程式を満たす電子の平均群速度 $\mathbf{v}$ を求め, 電流密度の定義式 $\mathbf{j} = -n|e|\mathbf{v}$ に代入すると最終的に,

$$\mathbf{j} = \left\{ \int \sigma(\varepsilon, T) \left(-\frac{\partial f_{\text{FD}}}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \right\} \mathbf{E} + \left\{ -\frac{1}{|e|T} \int \sigma(\varepsilon, T) (\varepsilon - \mu) \left(-\frac{\partial f_{\text{FD}}}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \right\} (-\nabla T) \quad (14)$$

ただし, フェルミ面上の積分成分 $\sigma(\varepsilon, T)$ を

$$\sigma(\varepsilon, T) = \frac{|e|^2}{4\pi^3 \hbar} \int_S \frac{\mathbf{v} \mathbf{v} \tau}{v_{\perp}} dS_{\text{fermisurface}}$$

と置いた. $\sigma(\varepsilon, T)$ はスペクトル伝導度と呼ばれる. ここで, 電気伝導率 σ , 熱電能 S の定義式は

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= \sigma \mathbf{E} \\ \mathbf{E} &= S \nabla T \end{aligned} \quad (15)$$

であることに注目すると, 式(14)で温度勾配がない時 ($\nabla T = 0$)

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= \left\{ \int \sigma(\varepsilon, T) \left(-\frac{\partial f_{\text{FD}}}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \right\} \mathbf{E} \\ \sigma &= \int \sigma(\varepsilon, T) \left(-\frac{\partial f_{\text{FD}}}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \end{aligned} \quad (16)$$

また, $\mathbf{j} = 0$ の時

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= -\frac{1}{|e|T} \frac{\int \sigma(\varepsilon, T) (\varepsilon - \mu) \left(-\frac{\partial f_{\text{FD}}}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon}{\left\{ \int \sigma(\varepsilon, T) \left(-\frac{\partial f_{\text{FD}}}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \right\}} \nabla T \\ S &= -\frac{1}{|e|T} \frac{\int \sigma(\varepsilon, T) (\varepsilon - \mu) \left(-\frac{\partial f_{\text{FD}}}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon}{\left\{ \int \sigma(\varepsilon, T) \left(-\frac{\partial f_{\text{FD}}}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \right\}} \end{aligned} \quad (17)$$

と求まる. 電子熱伝導率については, 電荷が μ より大きいエネルギーを運ぶことで電荷が熱を運ぶことになるので, 式(14)の両辺に $(\varepsilon - \mu)/(-e)$ をかけることで単位電荷あたりの熱流密度 $\mathbf{j}_Q$ の方程式に書き換えることができる.

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_Q &= \frac{1}{-|e|} \left\{ \int \sigma(\varepsilon, T) (\varepsilon - \mu) \left(-\frac{\partial f_{\text{FD}}}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \right\} \mathbf{E} \\ &\quad + \left\{ -\frac{1}{e^2 T} \int \sigma(\varepsilon, T) (\varepsilon - \mu)^2 \left(-\frac{\partial f_{\text{FD}}}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \right\} (-\nabla T) \end{aligned} \quad (18)$$

ここで(17)の E を(18)に代入すると

$$j_Q = \left(-\frac{1}{e^2 T} \frac{\left\{ \int \sigma(\varepsilon, T)(\varepsilon - \mu) \left(-\frac{\partial f_{FD}}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \right\}^2}{\int \sigma(\varepsilon, T) \left(-\frac{\partial f_{FD}}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon} + \frac{1}{e^2 T} \int \sigma(\varepsilon, T)(\varepsilon - \mu)^2 \left(-\frac{\partial f_{FD}}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \right) (-\nabla T) \quad (19)$$

熱伝導率 κ は

$$j_Q = \kappa (-\nabla T) \quad (20)$$

で定義されるので, (19) (20)で比べると

$$\kappa = -\frac{1}{e^2 T} \frac{\left\{ \int \sigma(\varepsilon, T)(\varepsilon - \mu) \left(-\frac{\partial f_{FD}}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \right\}^2}{\int \sigma(\varepsilon, T) \left(-\frac{\partial f_{FD}}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon} + \frac{1}{e^2 T} \int \sigma(\varepsilon, T)(\varepsilon - \mu)^2 \left(-\frac{\partial f_{FD}}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \quad (20)$$

と求まる. 以上, S , σ , κ_{el} をまとめると

$$K_n = \int \sigma(\varepsilon, T)(\varepsilon - \mu)^n \left(-\frac{\partial f_{FD}}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon$$

$$\sigma = K_0, S = -\frac{1}{|e|T} \frac{K_1}{K_0}, \kappa = \frac{1}{e^2 T} \left(K_2 - \frac{K_1^2}{K_0} \right) \quad (20)$$

となる.

2.6 ランダウアー理論^[21]

ランダウアー理論で用いるモデルを Fig. 9 に示す.

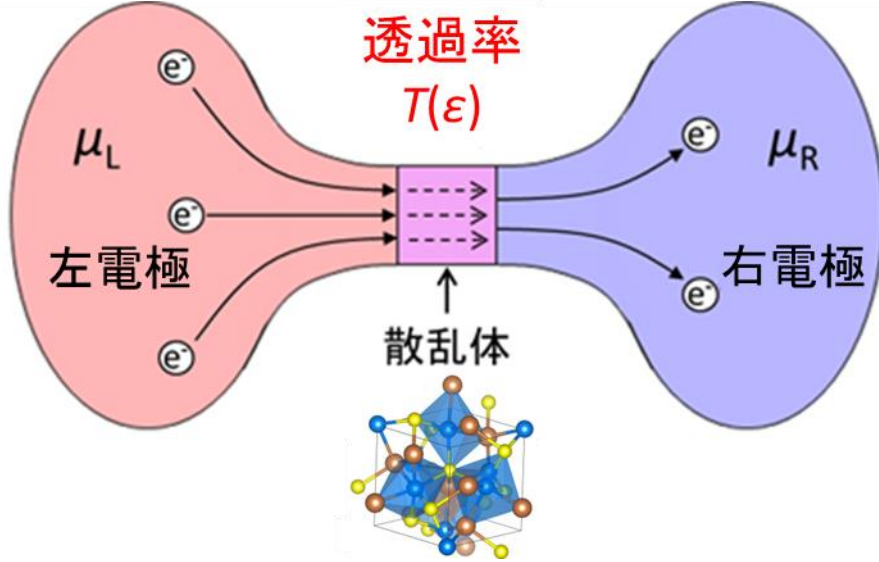


Fig. 9 ランダウアー理論のモデル

モデルは大きく分けて 3 つの領域で区分されており, 中央に散乱体(本研究の場合は NiSbS の単位胞)があり, 両端は電子浴につながれた左電極・右電極で形成されている. 電子は左電極から流れて散乱体を一部の電子が透過して右電極に一次元的に流れていく. この時, 散乱体の中で電子は不純物などによって弾性散乱されてもよいが, 電子-電子散乱や電子-フォノン散乱などの非弾性散乱は生じないものとする. このモデルにおいて, 散乱体を流れる電流 I , 熱流 I_Q は以下のようにあらわせる.

$$I = -\frac{2e}{h} \int T(\varepsilon) \{f_{FD}(\varepsilon, \mu_L) - f_{FD}(\varepsilon, \mu_R)\} d\varepsilon \quad (21)$$

$$I_Q = I \cdot \left(\frac{\varepsilon - \mu}{-e}\right) = \frac{2}{h} \int T(\varepsilon) (\varepsilon - \mu) \{f_{FD}(\varepsilon, \mu_L) - f_{FD}(\varepsilon, \mu_R)\} d\varepsilon \quad (22)$$

ここで, μ_L, μ_R はそれぞれ左電極と右電極の化学ポテンシャルであり, μ は左右電極の平均の化学ポテンシャルである. また, 透過率 $T(\varepsilon)$ は左電極から流れてきた電子が散乱体を透過する確率を表す. 左右の電極の化学ポテンシャルの差 $\Delta\mu$ や温度差 ΔT が十分に小さい場合, μ や T が $f_{FD}(\varepsilon, \mu)$ に対して線形であるとする(線形応答理論), 式(21)(22)は以下のように書き換えられる.

$$I = -\frac{2e}{h} \int T(\varepsilon) \left\{ \frac{\partial f_{FD}(\varepsilon, \mu)}{\partial \mu} \Delta\mu + \frac{\partial f_{FD}(\varepsilon, \mu)}{\partial T} \Delta T \right\} d\varepsilon \quad (23)$$

$$I_Q = I \cdot \left(\frac{\varepsilon - \mu}{-e}\right) = \frac{2}{h} \int T(\varepsilon) (\varepsilon - \mu) \left\{ \frac{\partial f_{FD}(\varepsilon, \mu)}{\partial \mu} \Delta\mu + \frac{\partial f_{FD}(\varepsilon, \mu)}{\partial T} \Delta T \right\} d\varepsilon \quad (24)$$

ここで $\Delta T = 0$ の場合を考えると

$$I = -\frac{2e}{h} \int T(\varepsilon) \left\{ \frac{\partial f_{\text{FD}}(\varepsilon, \mu)}{\partial \mu} \Delta\mu \right\} d\varepsilon \quad (25)$$

$$I_Q = \frac{2}{h} \int T(\varepsilon)(\varepsilon - \mu) \left\{ \frac{\partial f_{\text{FD}}(\varepsilon, \mu)}{\partial \mu} \Delta\mu \right\} d\varepsilon \quad (26)$$

となる. 線形応答理論より

$$\frac{\partial f_{\text{FD}}(\varepsilon, \mu)}{\partial \mu} = -\frac{\partial f_{\text{FD}}(\varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon} \quad (27)$$

$$\frac{\partial f_{\text{FD}}(\varepsilon, \mu)}{\partial T} = \frac{\varepsilon - \mu}{T} \left\{ -\frac{\partial f_{\text{FD}}(\varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon} \right\} \quad (28)$$

の関係が成り立つことから, 式(27)を(25)に代入すると電気コンダクタンス G が

$$\begin{aligned} G &= \left(\frac{I}{V} \right)_{\Delta T=0} = -\Delta\mu \frac{2e}{h} \cdot \frac{-e}{\Delta\mu} \int T(\varepsilon) \left\{ -\frac{\partial f_{\text{FD}}(\varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon} \right\} d\varepsilon \\ &= \frac{2e^2}{h} \int T(\varepsilon) \left\{ -\frac{\partial f_{\text{FD}}(\varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon} \right\} d\varepsilon \end{aligned} \quad (29)$$

ここでは $V = \Delta\mu/(-e)$ の関係式を用いた. 次に $I = 0$ の場合を考えると, 式(23)より

$$\frac{2e}{h} \Delta T \int T(\varepsilon) \left\{ \frac{\partial f_{\text{FD}}(\varepsilon, \mu)}{\partial T} \right\} d\varepsilon = -\frac{2e}{h} \Delta\mu \int T(\varepsilon) \left\{ \frac{\partial f_{\text{FD}}(\varepsilon, \mu)}{\partial \mu} \right\} d\varepsilon \quad (30)$$

ここで, 式(30)に(27) (28)を代入すると

$$\Delta T = -T \Delta\mu \frac{\int T(\varepsilon) \left\{ -\frac{\partial f_{\text{FD}}(\varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon} \right\} d\varepsilon}{\int T(\varepsilon)(\varepsilon - \mu) \left\{ -\frac{\partial f_{\text{FD}}(\varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon} \right\} d\varepsilon} \quad (31)$$

ここで熱電能 S は

$$\begin{aligned}
 S &= \left(-\frac{V}{\Delta T} \right)_{I=0} = \frac{\Delta\mu}{-e} \cdot \frac{1}{T\Delta\mu} \frac{\int T(\varepsilon)(\varepsilon - \mu) \left\{ -\frac{\partial f_{\text{FD}}(\varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon} \right\} d\varepsilon}{\int T(\varepsilon) \left\{ -\frac{\partial f_{\text{FD}}(\varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon} \right\} d\varepsilon} \\
 &= -\frac{1}{eT} \frac{\int T(\varepsilon)(\varepsilon - \mu) \left\{ -\frac{\partial f_{\text{FD}}(\varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon} \right\} d\varepsilon}{\int T(\varepsilon) \left\{ -\frac{\partial f_{\text{FD}}(\varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon} \right\} d\varepsilon}
 \end{aligned} \tag{32}$$

と求まる. ここで $I = 0$ として ΔV を導出し, S を定式化した. これは外部電場が 0 の状態で温度場が生じたときにそれに比例する電場(熱電場)が生じ, その比例係数を熱電能 S と呼ぶという S の定義そのものである. 物理的には, 温度場が生じることで局所的に μ の勾配が生じ, それを打ち消すように電場(熱電場)が発生することを意味する. この際, 外部電場は 0 である. ($I = 0$)

最後に熱コンダクタンス K_{el} は

$$\begin{aligned}
 K_{\text{el}} &= \left(\frac{I_Q}{\Delta T} \right)_{I=0} = \frac{2\Delta\mu}{h\Delta T} \int T(\varepsilon)(\varepsilon - \mu) \left\{ -\frac{\partial f_{\text{FD}}(\varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon} \right\} d\varepsilon + \frac{2}{hT} \int T(\varepsilon)(\varepsilon - \mu)^2 \left\{ -\frac{\partial f_{\text{FD}}(\varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon} \right\} d\varepsilon \\
 &= \frac{\frac{2\Delta\mu}{h} \int T(\varepsilon)(\varepsilon - \mu) \left\{ -\frac{\partial f_{\text{FD}}(\varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon} \right\} d\varepsilon}{\int T(\varepsilon) \left\{ -\frac{\partial f_{\text{FD}}(\varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon} \right\} d\varepsilon} + \frac{2}{hT} \int T(\varepsilon)(\varepsilon - \mu)^2 \left\{ -\frac{\partial f_{\text{FD}}(\varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon} \right\} d\varepsilon \\
 &\quad - T\Delta\mu \frac{\int T(\varepsilon)(\varepsilon - \mu) \left\{ -\frac{\partial f_{\text{FD}}(\varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon} \right\} d\varepsilon}{\int T(\varepsilon)(\varepsilon - \mu) \left\{ -\frac{\partial f_{\text{FD}}(\varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon} \right\} d\varepsilon} \\
 &= -\frac{1}{T} \frac{\left(\frac{2}{h} \right)^2 \left\{ \int T(\varepsilon)(\varepsilon - \mu) \left\{ -\frac{\partial f_{\text{FD}}(\varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon} \right\} d\varepsilon \right\}^2}{\frac{2}{h} \int T(\varepsilon) \left\{ -\frac{\partial f_{\text{FD}}(\varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon} \right\} d\varepsilon} + \frac{2}{hT} \int T(\varepsilon)(\varepsilon - \mu)^2 \left\{ -\frac{\partial f_{\text{FD}}(\varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon} \right\} d\varepsilon
 \end{aligned} \tag{33}$$

と求まる.

$$K_{\text{n}} = \frac{2}{h} \int T(\varepsilon)(\varepsilon - \mu)^n \left(-\frac{\partial f_{\text{FD}}(\varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \tag{34}$$

と置いて(29)(32)(33)を整理すると,

$$G = e^2 K_0, \quad S = -\frac{1}{eT} \frac{K_1}{K_0}, \quad K_{\text{el}} = -\frac{1}{T} \frac{K_1^2}{K_0} + \frac{1}{T} K_2 = \frac{1}{T} \left(-\frac{K_1^2}{K_0} + K_2 \right) \tag{35}$$

と求まる.

2.7 熱電材料のマテリアルデザインにおける先行研究

近年、計算科学の急速な発展に伴い第一原理計算を活用した高性能熱電材料の探索の研究が行われ始めている。

Georg K. H. Madsen は多数の化学両論組成の無機化合物について電子の緩和時間 $\tau_{el} = 2 \times 10^{-14}$ sec., 格子熱伝導率 $\kappa_{lat} = 2$ WK⁻¹m⁻¹ を適用し、候補材料として LiZnSb が $ZT \sim 2$ を示す可能性を示した。^[22] また、Wei Chen らは大規模計算機を用いた第一原理電子状態計算により約 48000 種類の化学両論組成の無機化合物の電子物性について報告している^[23]。電子の緩和時間と格子熱伝導率を定数として取り扱うことで定性的に実験結果を再現出来ている例もあるが、GGA によるバンドギャップの過小評価や緩和時間をユニバーサルな値として 10^{-14} sec.を採用しているため、定量的な物性の予測は達成できていない。P. Gorai らは 2 元系の化合物に限定して、ボルツマンの輸送方程式を用いた材料のスクリーニングを行い、ZnSb, CdSb, ZnAs といったいくつかの高性能熱電材料の候補を選定することに成功している。^[24]

フォノン物性のアプローチからは J. Carrete らがマシンラーニングを用いたハイスループットスクリーニングによって 79,000 種のハーフホイスラー材料から低い格子熱伝導率を示す候補材料を 75 種類まで絞り込むことに成功した。^[25] 世古らは、第一原理計算から約 100 種類の物質について室温における熱伝導率を計算し、マシンラーニングによって熱伝導率の予測モデルを構築した。得られたモデルを約 55000 種類の物質群に対して適用し、 0.5 WK⁻¹m⁻¹ 以下の超低熱伝導率物質を高速・高精度に選定することに成功した^[26]。またナノスケールであれば、塩見らが Si-(Si or Ge)間において 60000 種類を超える候補パターンの中から熱抵抗を下げる最適なナノ構造体を AGF 法とベイズ最適化を組み合わせた計算手法を用いて選定することに成功している。^[27]

以上、計算機シミュレーションを用いた高性能熱電材料の探索の研究の現状について紹介したが、現在の材料スクリーニングは定量的に熱電物性を予測するまでは至っておらず、スクリーニングが適応されている材料系にも偏りがあるのが現状である。

2.8 本研究の位置づけと目的

本研究では、未だ計算科学を活用した材料探索があまり行われていない「硫化物」に注目し、実験と第一原理計算と両面から新奇硫化物熱電材料を探索する。

化学量論比だけでなく、各サイトを異種元素で置換した置換系試料も含む種々の硫化物に対し高効率で大規模な電子輸送計算を行い、多数の電子輸送特性の中から相関関係を明らかにするとともに、新奇熱電材料の探索指針の確立を目指す。また、得られた電子輸送特性から材料のスクリーニングを行い、候補となる高性能硫化物熱電材料を選定するとともに、適用した材料スクリーニング手法が従来の高性能熱電材料に対しどの程度有効かを明らかにし、その妥当性を考察する。

3 章 巨大な出力因子を示す 3d 遷移金属硫化物ウルマナイト

NiSbS の電子輸送現象

3.1 ウルマナイト NiSbS の結晶構造

Figure 10 に NiSbS の結晶構造を示す。晶系は立方晶で空間群は $P2_13$ と高い結晶対称性を有する。格子パラメータは $a = b = c = 5.934 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ である。^[28,29] 単位胞内に Ni, Sb, S を 4 ずつ含み, Ni を中心としてみると Sb, S が 3 ずつ配位し 8 面体を形成する。S と 3d 遷移金属 Ni を含むため, S の 3p 軌道と Ni の 3d 軌道の共鳴により, 化学ポテンシャル μ 近傍に大きな状態密度を持つ可能性がある。

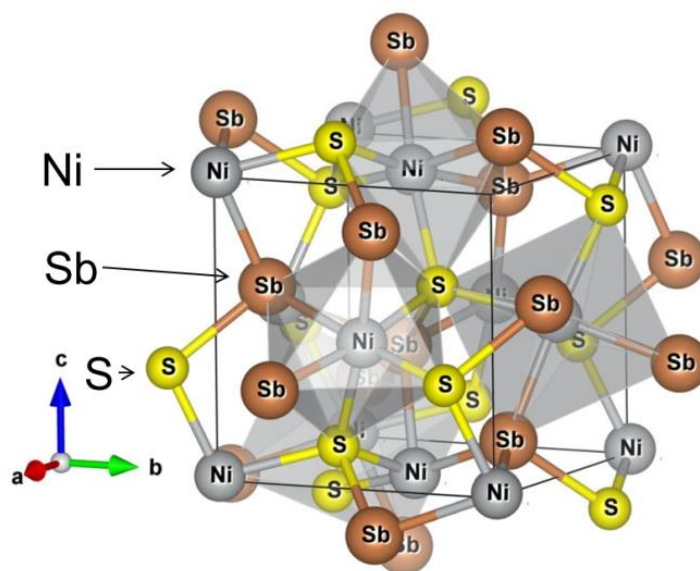


Fig. 10 遷移金属硫化物ウルマナイト NiSbS の結晶構造

3.2 試料作製

本研究で作製した試料は溶融法で作製した。使用した原料を Table 1 に示す。高温ではカルコゲンの硫黄 S が気化し、アンプル内の内圧が上昇することで破裂する危険性がある。そのため、アンプル内に封入する S の量を 0.4 g 以下とした。ほかの元素は S の量に対して化学量論比に基づいて秤量した。これらの原料を石英管に真空封入 (3.0×10^{-6} tor 以下) し、アンプルを作製した。そのアンプルをマッフル炉に入れ加熱・反応させ多結晶体を作製した。

試料合成の温度プログラムは Fig. 11-12 の通りである。溶融時 250°C で 2 時間保持する理由は、S を他の元素と反応させ、S の気化による内圧の上昇を抑えるためである。最高温度で 10 時間保持し、その後炉冷した。最高温度は母相と Co 置換で異なり、母相の NiSbS では 780°C , Co 置換した試料では 1000°C とした。溶融後はワイヤソーと #2000 のサンドペーパーを用いて加工・研磨し電気抵抗率測定用、熱電物性測定用の試料を作製した。この時、全ての測定で電流、熱流の

方向を統一するようにした.

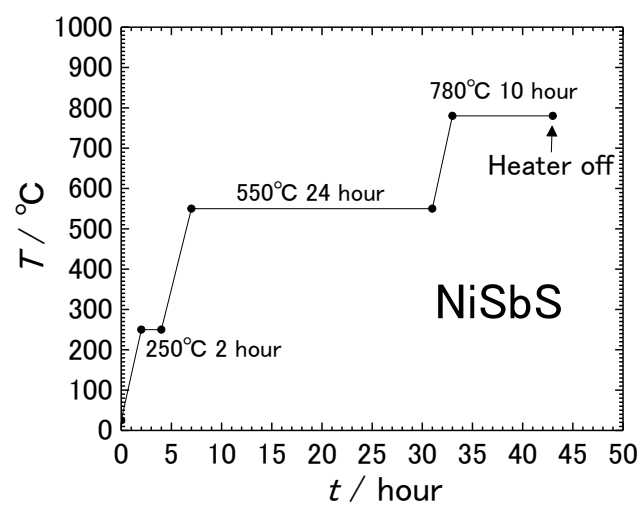


Fig. 11 NiSbS の反応温度プログラム

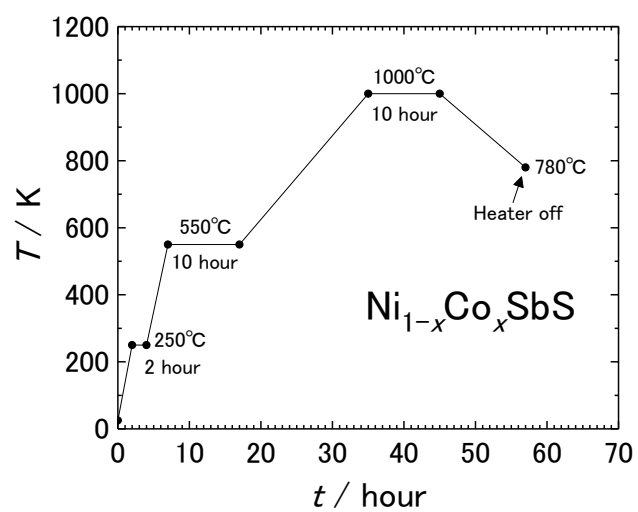


Fig. 12 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{SbS}$ ($x = 0.10, 0.20, 0.40$) の反応温度プログラム

原料	純度 / %	形状	製造
Co	99.9	Powder	レアメタリック
Ni	99.99	Shot	レアメタリック
S	99.99	Powder	高純度化学研究所
Sb	99.999	Powder	高純度化学研究所

Table 1 試料の原料の純度と詳細

3.3 粉末 X 線回折

作製した試料の結晶構造を、粉末 X 線回折装置(Rigaku 株式会社・Smart lab)で確認した。粉末 X 線回折法(XRD)の測定条件は Table 2 のとおりである。

X 線源	CuK α 線($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$)
管球電圧	30 kV
管球電流	40 mA
スキャン速度	2.5 deg. / min (一部 5.0 deg. / min)
スキャン角度	10 - 120 deg.

Table 2 粉末 XRD 測定の測定条件

Figure 13 に Ni サイトを Co で置換した試料 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{SbS}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.4$) の XRD pattern を示す。 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{SbS}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.4$) の回折ピークは全て母相 NiSbS 由来のものであり, $x = 0.20$ まで単相であった。 $x = 0.40$ では, 不純物相として NiSb_2 (黒三角), CoSbS (赤三角), CoSb (緑三角) の回折ピークがわずかにみられた。^[30,31] そのため Ni サイトに対する Co の固溶限界は $x = 0.40$ 以下であると考えられる。

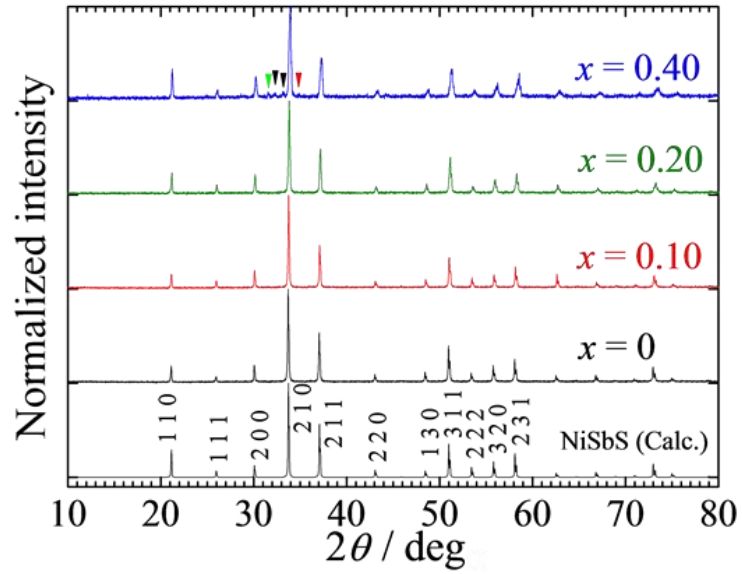


Fig. 13 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{SbS}$ ($x = 0, 0.10, 0.20, 0.40$) の XRD pattern

Figure 14 に $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{SbS}$ ($x = 0, 0.10, 0.20, 0.40$) の XRD パターンから算出した格子定数 a の x 依存性を示す. a は x の増加に伴いほぼ単調に減少する. 実線は Ni^{3+} , Co^{3+} の八面体共有結合半 $r_{\text{Ni}^{3+}}$, $r_{\text{Co}^{3+}}$ ^[32] を用いて見積もった NiSbS の格子定数の計算値の x 依存性である.

$$a = a_{\text{NiSbS}} - (r_{\text{Ni}^{3+}} - r_{\text{Co}^{3+}})x \quad (36)$$

a の計算値は実験値をよく再現しており, 実験の試料では Ni^{3+} が Co^{3+} に置換されていることを示している. これは, $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{SbS}$ ($x = 0, 0.10, 0.20, 0.40$) は硬いが割れやすく, 共有結合性が高いことが実験から示唆されていることと矛盾しない.

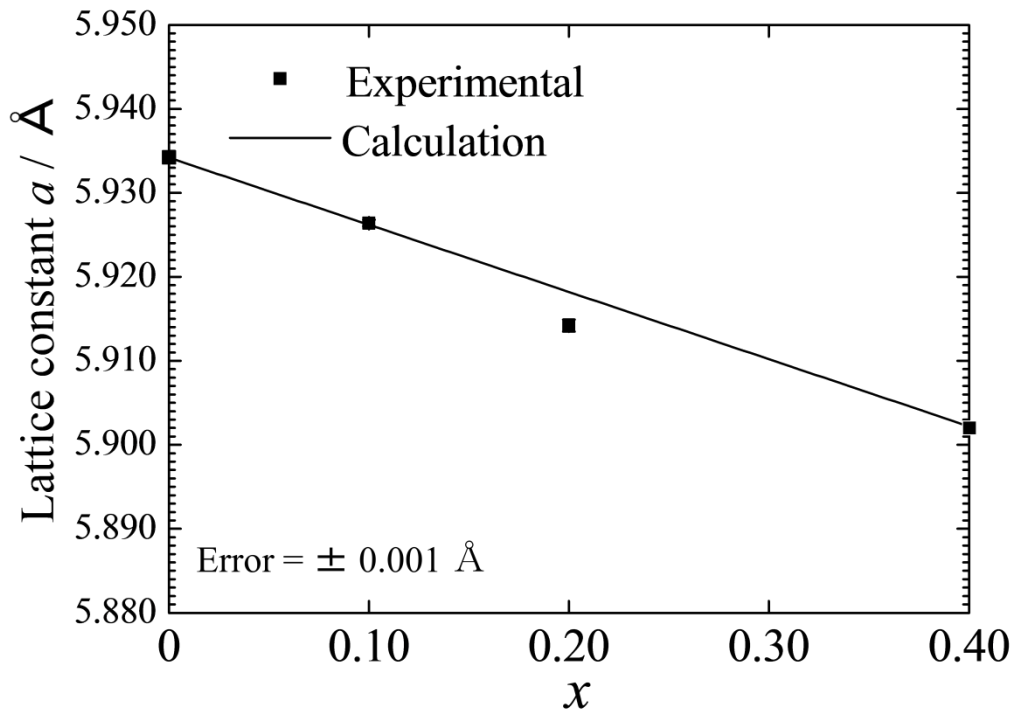


Fig. 14 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{SbS}$ ($x = 0, 0.10, 0.20, 0.40$) の格子定数 a の x 依存性

3.4 熱電物性

PPMS-ACT による電気抵抗率 ρ の温度依存性の測定

作製した試料の電気抵抗率 ρ を, 4 端子法を用いて Physical Property Measurement System (PPMS, 日本カンタム・デザイン株式会社) の AC-Transport オプションで測定した. サンプルへの端子の配線には $\phi 50\ \mu\text{m}$ の金線を用いた. 金線の固定には金ペーストを使用し, ペーストは $150\ ^\circ\text{C}$ に温めたホットプレートの上で 10 分以上乾燥させた. さらに再びペーストを上塗り・乾燥することで十分固定した(Fig. 15). また, パックには Fig. 16 のように配線した. 金線とパックとの固定には銀ペースト(徳力化学研究所)を使用した. 測定には, 温度を $1.0\ \text{K} / \text{min}$ でスweepさせながら $3 - 340\ \text{K}$ の温度領域で行った.

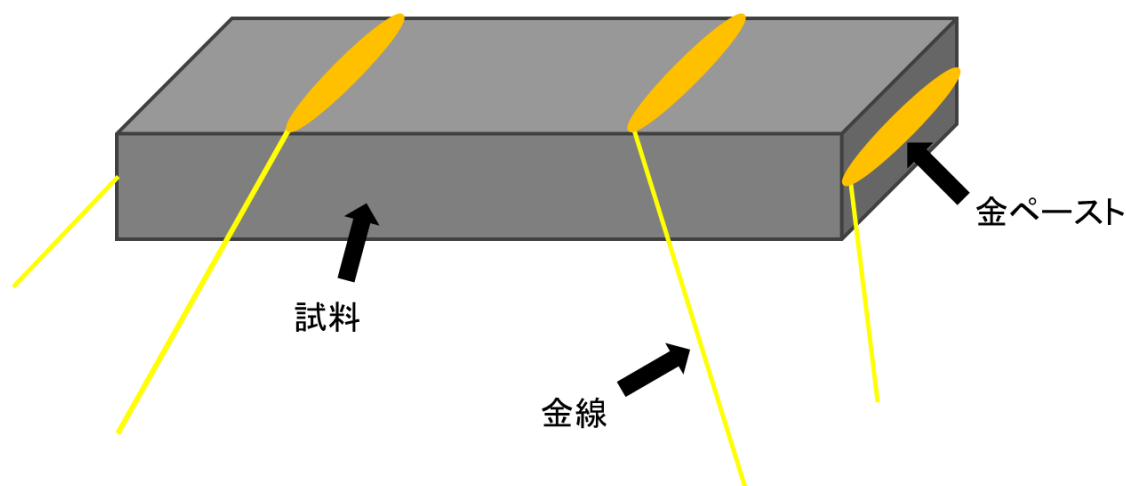


Fig. 15 4 端子法の配線図

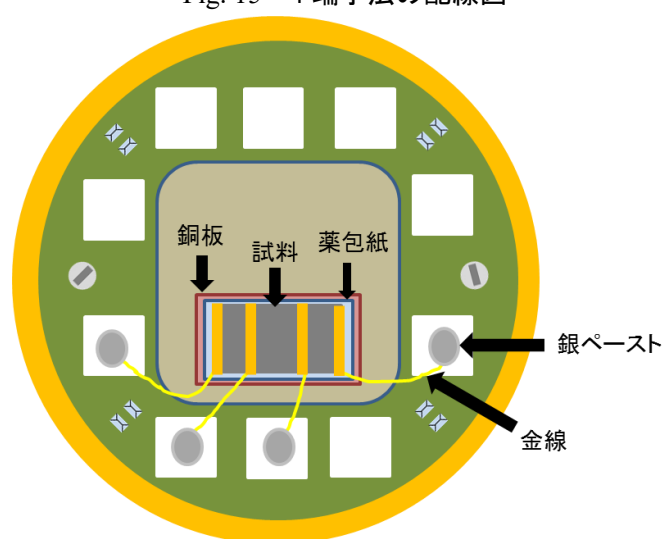


Fig. 16 PPMS - ACT の配線図

PPMS-TTO(Thermal Transport option)による定常熱流法を用いた 2 端子法測定

電気抵抗率 ρ の測定後、熱電能 S 、熱伝導率 κ の測定には定常熱流法をもちいて 2 端子法で行った。測定には PPMS の Thermal Transport Option(TTO)を使用した。

一対のリードディスクを、Bi-Sn はんだを用いて試料の両端に固定した。リードディスクと試料をはんだで接合する際は、リードディスクと試料を Bi-Sn はんだで片面接着後、ホットプレートで 250 - 270°C で 15 分間加熱し、両面で合計 30 分加熱した。その後でリードディスクの端子部分を曲げ、温度計とヒーターを取り付けた。配線やリードディスクがバックカバー内側に接触しないようにセットし、PPMS 本体にセットした。

熱電物性の測定条件を Table 3 に示す。熱流が確実に流れるようにサンプルのサイズを変え熱抵抗調節した。

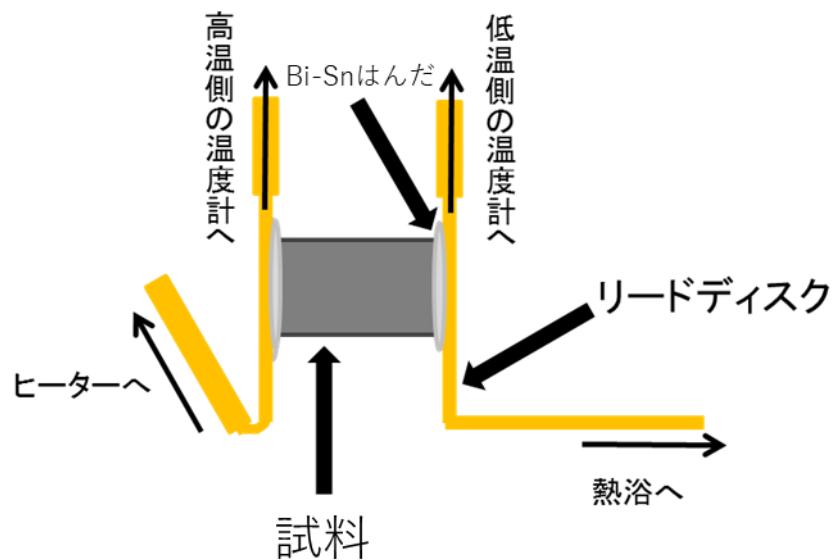


Fig. 17 PPMS-TTO 用サンプルの端子イメージ図

Table 3 PPMS-TTO における S , κ の測定条件

	Min	Max
Period	30 sec	1430 sec
Heater power	0.001 mW	50 mW
Temp. Rise		1.0 ~ 3.0 %
Period Ratio	15	
印加電流周波数	70 Hz	97 Hz
測定温度範囲	5 K	340 K
降温速度		0.2 K / min

3.4.1 電気抵抗率 ρ

Figure 18 に $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{SbS}$ ($x = 0, 0.10, 0.20, 0.40$) の電気抵抗率 ρ の温度依存性を示す。母相 NiSbS は、室温で $0.40 \mu\Omega\text{m}$ と非常に低い値を示し、温度の上昇に伴い ρ が増大する金属的振舞いを示す。Co の置換量の増大に伴い、残留抵抗 ρ_0 が増大するが、温度係数はほとんど変化しない。これは Co が伝導電子の散乱中心として働くとともに、室温におけるフォノンによる散乱機構は Co 置換によって変化しないことを示している。

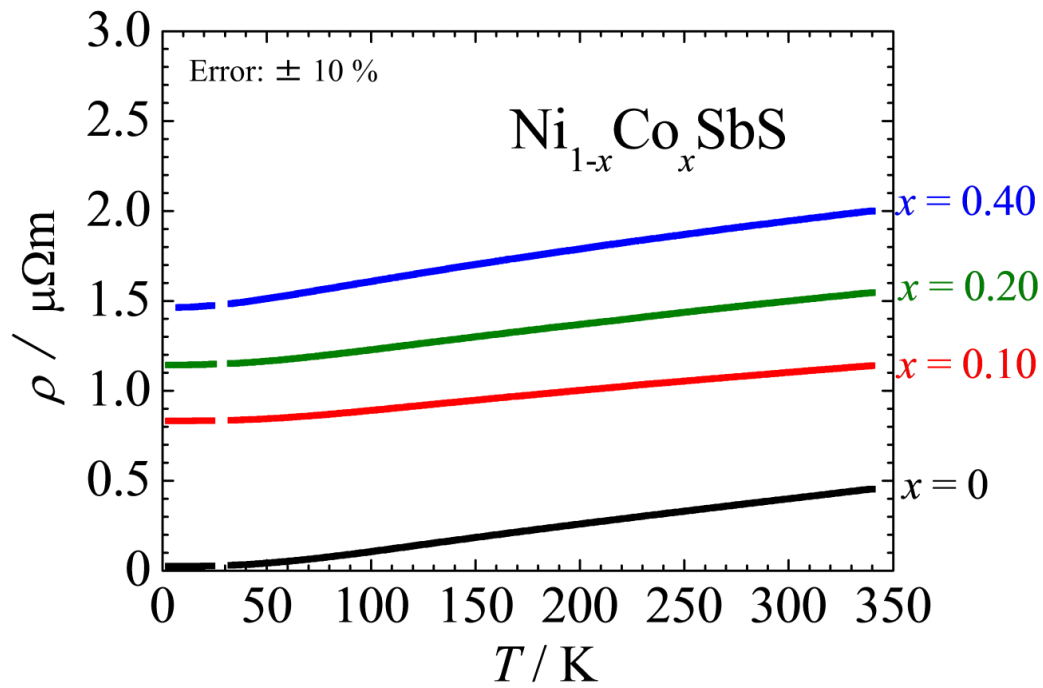


Fig. 18 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{SbS}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.4$) の電気抵抗率 ρ の温度依存性

3.4.2 熱電能 S

Figure 19 に $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{SbS}$ ($x = 0, 0.10, 0.20, 0.40$) の熱電能 S の温度依存性を示す。母相 NiSbS の S の符号は 90 K で正から負の値に転じる。これは NiSbS が 90 K 以下では正孔の寄与が支配的であり、90 K 以上では電子の寄与が支配的なマルチキャリア系であることを示している。90 K 以上では温度上昇に伴い S は増大し、300 K で $-27 \mu\text{VK}^{-1}$ と比較的大きな負の値を示す n 型である。

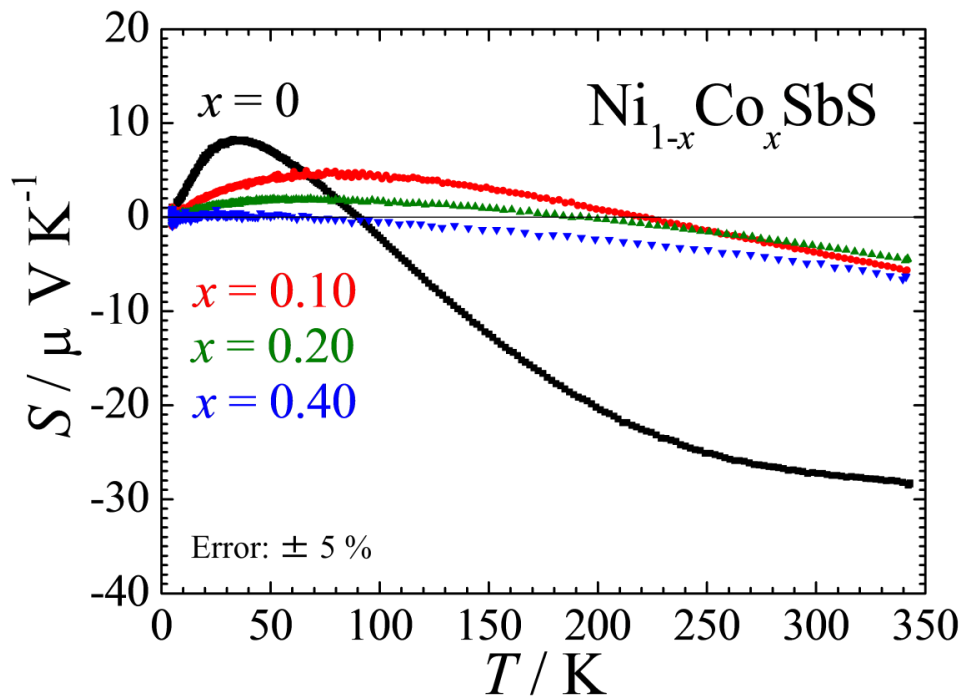


Fig. 19 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{SbS}$ ($x = 0, 0.10, 0.20, 0.40$) の S の温度依存性

90 K 以下の低温における正の S は正孔のフォノンドラッグの影響であると考えられる。^[19] 式(37)にフォノンドラッグとキャリア密度の関係式を示す。

$$S_{\text{ph}} = \frac{C_L}{nq}, \quad (37)$$

S_{ph} はフォノンドラッグによる熱電能, C_L は格子比熱, n はキャリア密度, q はキャリアの電荷(電子であれば $-|e|$, 正孔であれば $|e|$)を表す。式(37)によればフォノンドラッグはマイナーキャリアの寄与が支配的であり、これは NiSbS の S が 90 K 以下の低温でマイナーキャリアの正孔の寄与が支配的であることを示している。 $x = 0.10, 0.20$ では Co 置換により S の絶対値が減少し、符号反転する温度が高温側にずれる。 $x = 0.40$ では低温での正の S の絶対値は非常に小さくなり、全ての温度領域で負の値を示す。

3.4.3 出力因子 PF

Figure 20 に NiSbS の出力因子 PF の温度依存性を示す. NiSbS の PF は低温で極大値を持ち, 温度上昇に伴い減少したのち, 90K 以上で再び増大し, 300 K では約 $1.9 \text{ mWK}^{-2}\text{m}^{-1}$ という非常に大きな値を示す.

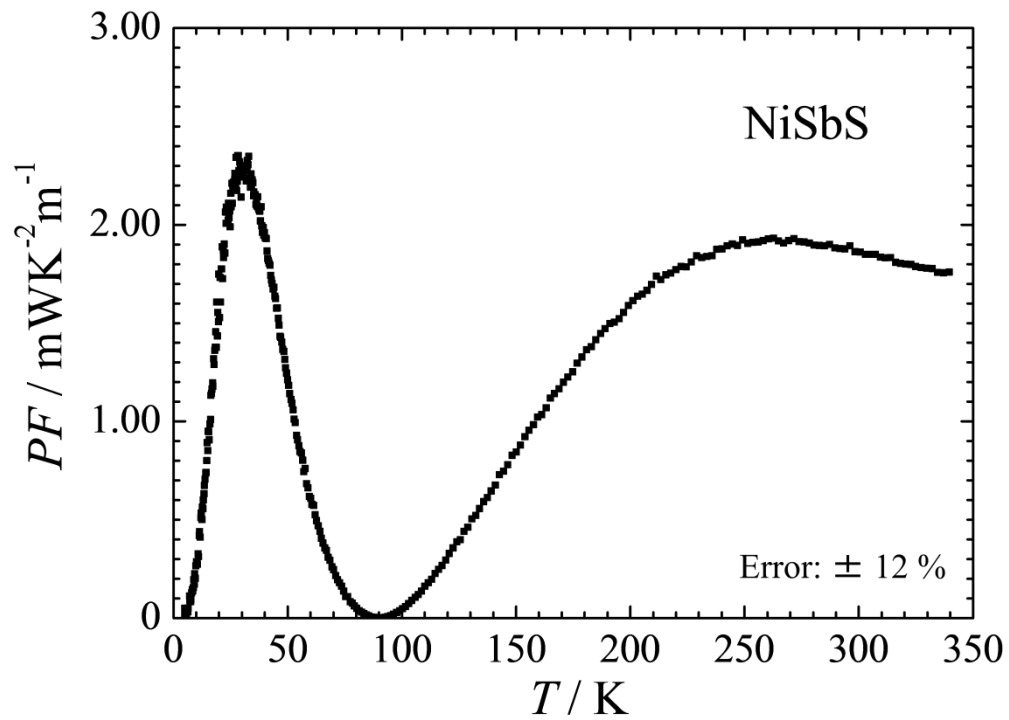


Fig. 20 NiSbS の出力因子 PF の温度依存性

Figure 21 に種々の硫化物熱電材料の PF の最大値とその温度をまとめたもの示す. NiSbS は n 型硫化物熱電材料の中で最も高く, その値は高性能硫化物熱電材料として知られるテトラヘドライトやコルーサイトよりも大きい. これは NiSbS が非常に低い ρ を示すのにも関わらず, 比較的 S が大きいことに起因する. Ni サイトを Co で置換すると残留抵抗が増大し, S の絶対値が減少するため PF の絶対値は大きく減少する.

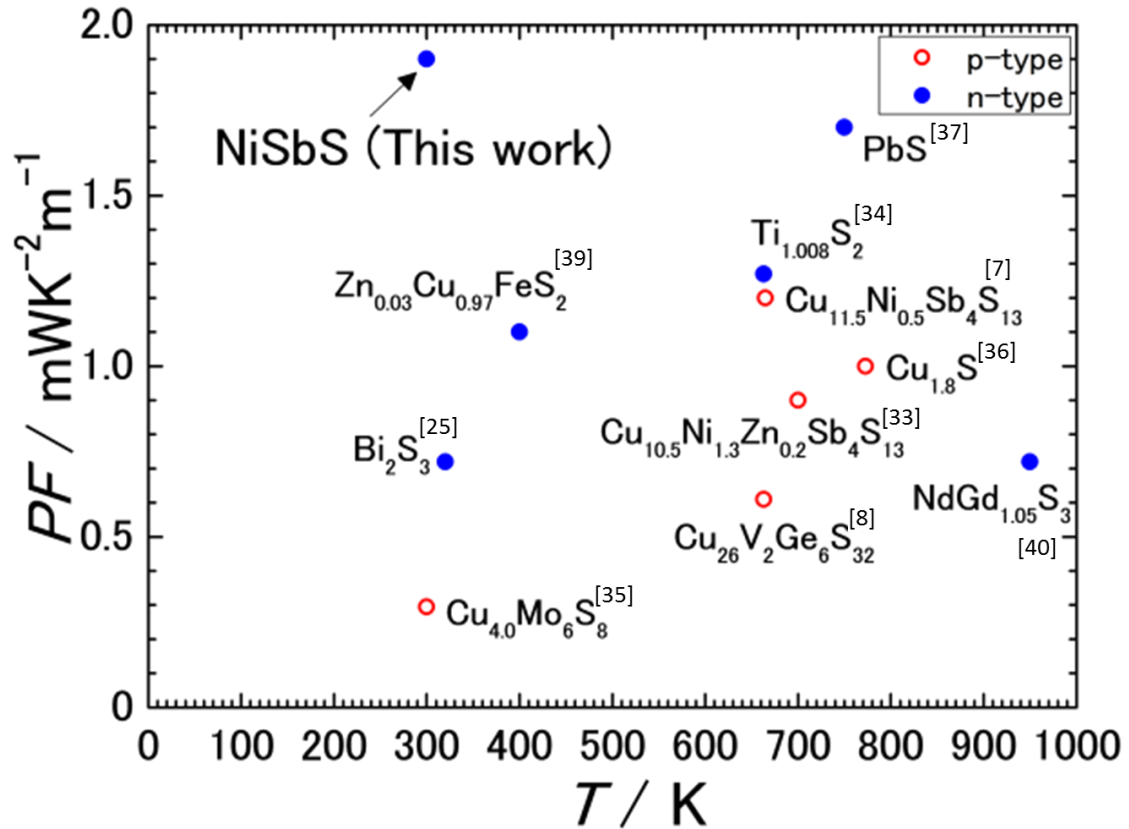


Fig. 21 種々の硫化物熱電材料の PF の最大値^[7,8, 33-40]

3.4.4 熱伝導率

Figure 22 に $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{SbS}$ ($x = 0, 0.10, 0.20, 0.40$) の熱伝導率 κ の温度依存性を示す。母相 NiSbS の κ は室温で $22.5 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ と高い。Co 置換した試料は、母相と比べ κ は全体的に減少する。 κ が低減したのは、Co 置換により残留抵抗が増加し、電子熱伝導率が減少したためと考えられる。格子熱伝導率は低温では、置換により 50 K 付近のピークが小さくなる。多結晶やサファイヤ・石英などの結晶ではこのピークは大きく、アモルファスや合金ではピークは見られない。これは温度上昇に伴いフォノンの運動量が増大し、フォノンが粒界や非晶質部分に当たって散乱されるためである。結晶性が良ければフォノンの運動量が増大してもフォノンは散乱されず、さらに温度が上昇するとフォノンの運動量ベクトルが第一 BZ を出たり、第一 BZ 境界付近のフォノンが励起され始めるため、ウムクラップ過程(U 過程)が生じる。U 過程が生じると T^{-1} に比例して κ は減少するので、結晶性が良い材料は低温で κ はピークを持つ。^[41] 45 K 付近のピークが小さくなるのは Co 置換による合金化のためである。

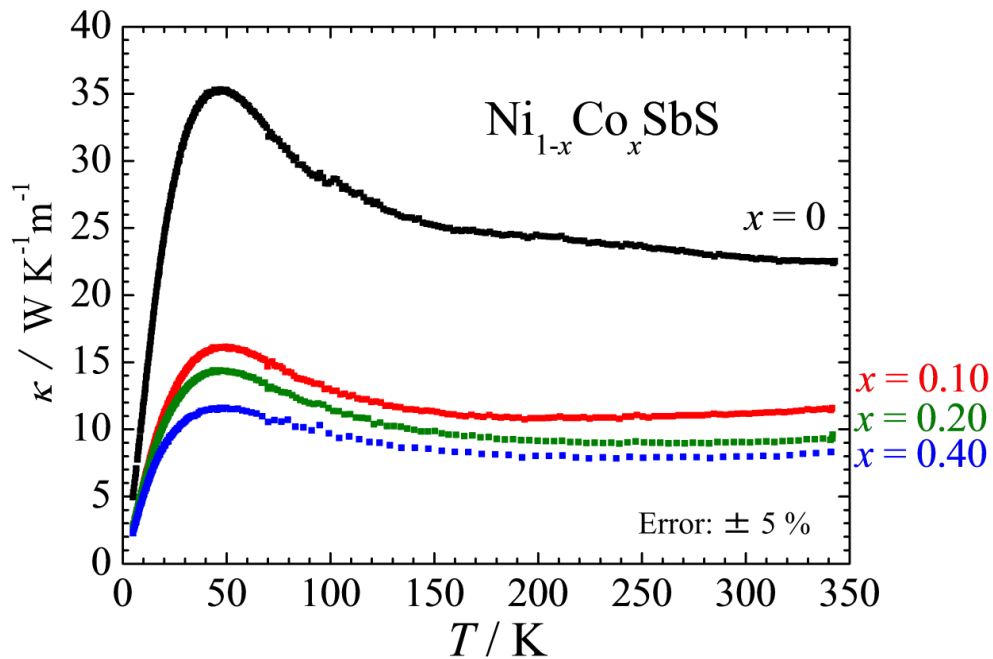


Fig. 22 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{SbS}$ ($x = 0, 0.10, 0.20, 0.40$) の熱伝導率 κ の温度依存性

3.5 電子輸送計算

NiSbS および $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{SbS}$ についてランダウアー理論に基づく電子輸送計算を行った. 平衡グリーン関数による電子の透過率 $T(\epsilon)$ を計算する際の計算条件を Table 4 に示す. フェルミ分布の温度 T は 300 K に設定した.

	擬原子基底関数	伝導方向に垂直な Kgrid	$\text{Im}\{T(\epsilon)\}$	エネルギーメッシュ
NiSbS	Ni6.0S-s2p2d2 Sb7.0-s2p2d2f1 S7.0-s2p2d2	20 × 20	1.0×10^{-6} eV	20 meV
$\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{SbS}$	Ni6.0S-s2p2d2 Co6.0S-s2p2d2 Sb7.0-s2p2d2f1 S7.0-s2p2d2			

Table 4 電子の透過率 $T(\epsilon)$ の計算条件

Figure 23(a)に熱電能 S の化学ポテンシャル μ 依存性を示す. $x = 0$ では, S は $T = 300$ K では $-22 \mu\text{VK}^{-1}$ と比較的大きな負の値を示し, $x = 0.25$ では $T = 300$ K で S は $-3 \mu\text{VK}^{-1}$ と小さく, 実験の S をほぼ定量的に再現する.

Figure 23(b)に電気コンダクタンス G の化学ポテンシャル μ 依存性を示す. $\mu = 0$ における G は $x = 0$ ほうが $x = 0.25$ に比べて 1.6 倍ほど大きい. Co 置換による格子サイズの変化などが影響するため G の絶対値の比較は単純には困難であるが, 定性的には 300 K における実験の ρ を再現する.

Figure 23(c)に電子熱コンダクタンス K_{el} の μ 依存性を示す. $\mu = 0$ における K_{el} は $x = 0$ ほうが $x = 0.25$ に比べて大きい. これは Co 置換における実験の κ_{el} の減少と矛盾しない.

Figure 23(d)に GS^2 の μ 依存性を示す. $\mu = 0$ における GS^2 は $x = 0$ ではほぼピーク値を取る. GS^2 は出力因子 PF に比例する量であることから, 電子輸送計算からも NiSbS が高い PF を示すことが予想される. $x = 0.25$ では $\mu = 0$ における GS^2 はちょうどピークとピークの谷間に来ていることから, Co 置換によって PF が大幅に減少することが予想され, 実験結果と矛盾しない.

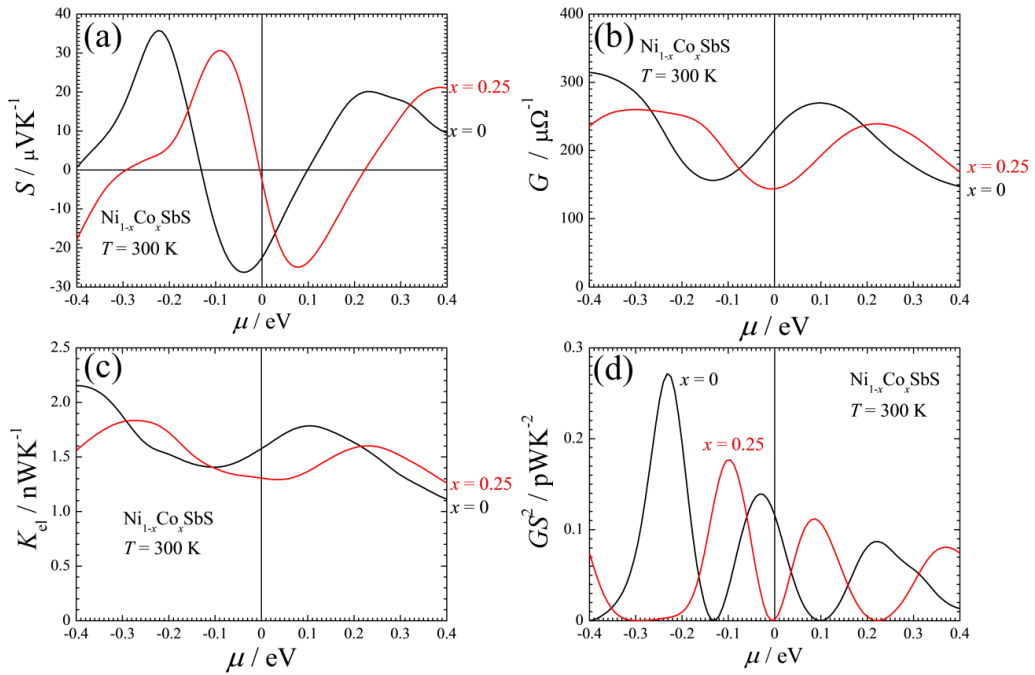


Fig. 23 (a) $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{SbS}$ ($x = 0, 0.25$)の熱電能 S の μ 依存性, (b)電気コンダクタンス G の μ 依存性, (c)電子熱コンダクタンス K_{el} の μ 依存性, (d) GS^2 の μ 依存性

$\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{SbS}$ ($x = 0, 0.25$)の電子の透過率 $T(\epsilon)$ のエネルギー依存性を Fig. 24 に示す. $x = 0$ はフェルミエネルギー E_F 近傍で $T(\epsilon)$ の絶対値・傾きが大きい. 定性的には $T(\epsilon)$ の絶対値が大きいほど電気伝導率 σ が高く, 傾きが大きいほど S が大きくなるため, NiSbS の出力因子 PF が高いことが計算からも示唆される. $x = 0.25$ では $T(\epsilon)$ の絶対値・傾きが $x = 0$ に比べ減少していることから, $x = 0.25$ では $x = 0$ と比べ PF が減少することを示している. これは実験結果と定性的に一致する.

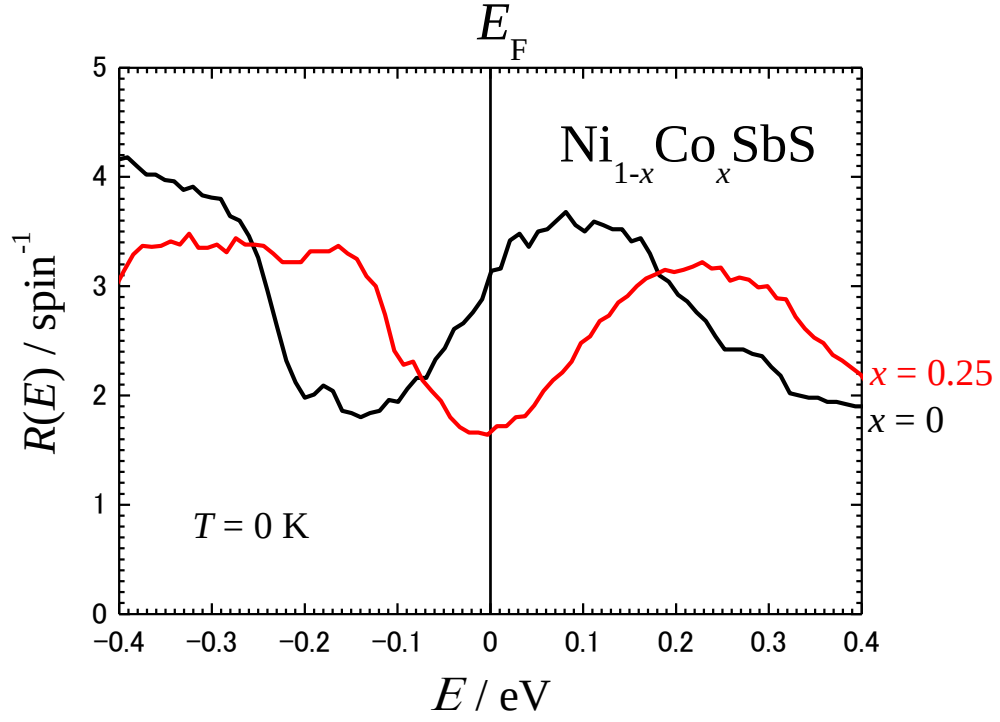


Fig. 24 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{SbS}$ ($x = 0, 0.25$)の電子の透過率 $T(\epsilon)$ のエネルギー依存性

3.6 第一原理電子状態計算(E - k 関係と電子状態密度)

本研究では NiSbS の詳細な電子構造を明らかにするため, OpenMX を用いて第一原理電子状態計算を行った. 準ニュートン法^[42-45]により構造最適化を行い, スピン-軌道相互作用を考慮した. Table 5 に計算条件を示す.

	擬原子基底関数	Kgrid	Cutoff energy
NiSbS	Ni6.0S-s2p2d2 Sb7.0-s2p2d2fl S7.0-s2p2d2	11×11×11	300 Ryd
Ni _{0.75} Co _{0.25} SbS	Ni6.0S-s2p2d2 Co6.0S-s2p2d2 Sb7.0-s2p2d2fl S7.0-s2p2d2		

Table 5 NiSbS の第一原理電子状態計算の計算条件

Figure 25(a)(b) に $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{SbS}$ ($x = 0, 0.25$) の E - k 関係を示す. NiSbS の化学ポテンシャル μ は伝導体中に位置し金属的である. これは実験の ρ の結果と矛盾しない. Γ -M-R 点間に正孔ポケット(赤矢印)があり, NiSbS のマイナーキャリアが正孔であることを示している. Co で置換した $x = 0.25$ では, M 点のバンド分裂によって正孔ポケットが生じている. $x = 0$ における Γ -M 点間の $E = 0.15$ eV, $x = 0.25$ における Γ -M 点間の $E = 0$ eV におけるバンドの一部が分裂している.

Figure 25(c)(d) に $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{SbS}$ ($x = 0, 0.25$) の電子状態密度 DOS を示す. $x = 0$ では $E = -0.1$ eV に擬ギャップが生じており, μ は擬ギャップの上端に位置し, これが電子輸送計算における GS^2 のピークの起源であると考えられる. $x = 0.25$ では, $x = 0$ に比べて DOS は全体的に 0.11 eV 程度高エネルギー側にシフトする. これは Co がアクセプターとして働いていることを示唆している. μ は擬ギャップの谷間に位置しており, GS^2 の減少を説明する.

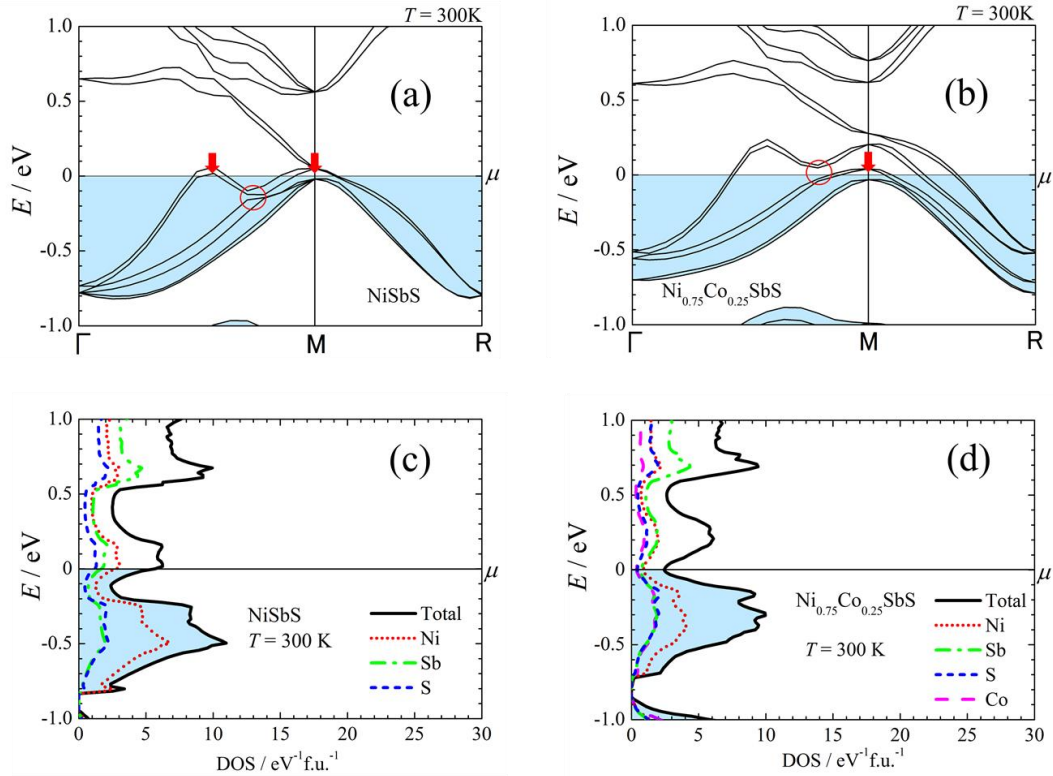


Fig. 25 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{SbS}$ ($x = 0, 0.50$) の E - k 関係と電子状態密度

3.7 まとめ

遷移金属硫化物 NiSbS が室温付近で非常に高い出力因子 PF を示す n 型熱電材料であることを実験と理論の両面から明らかにした. 詳細な第一原理電子状態計算と電子輸送計算から, NiSbS の高い PF の起源が μ 近傍の擬ギャップ構造であることを明らかにした.^[46]

4 章 狭ギャップ 3d 遷移金属硫化物 V_4GeS_8 の熱電物性

4.1 V_4GeS_8 の結晶構造

Figure 26 に V_4GeS_8 の結晶構造を示す. 晶系は立方晶で空間群 $F4-3m$ であり, 単位胞あたりに V が 16 個(16e サイト), Ge が 4 個(4a サイト), 硫黄 S が 32 個(16e サイト)合計 52 個もの多数の原子を含み, $[V_4S_4]$ と $[GeS_4]$ の二つのクラスターが NaCl 型に配列する.^[47]

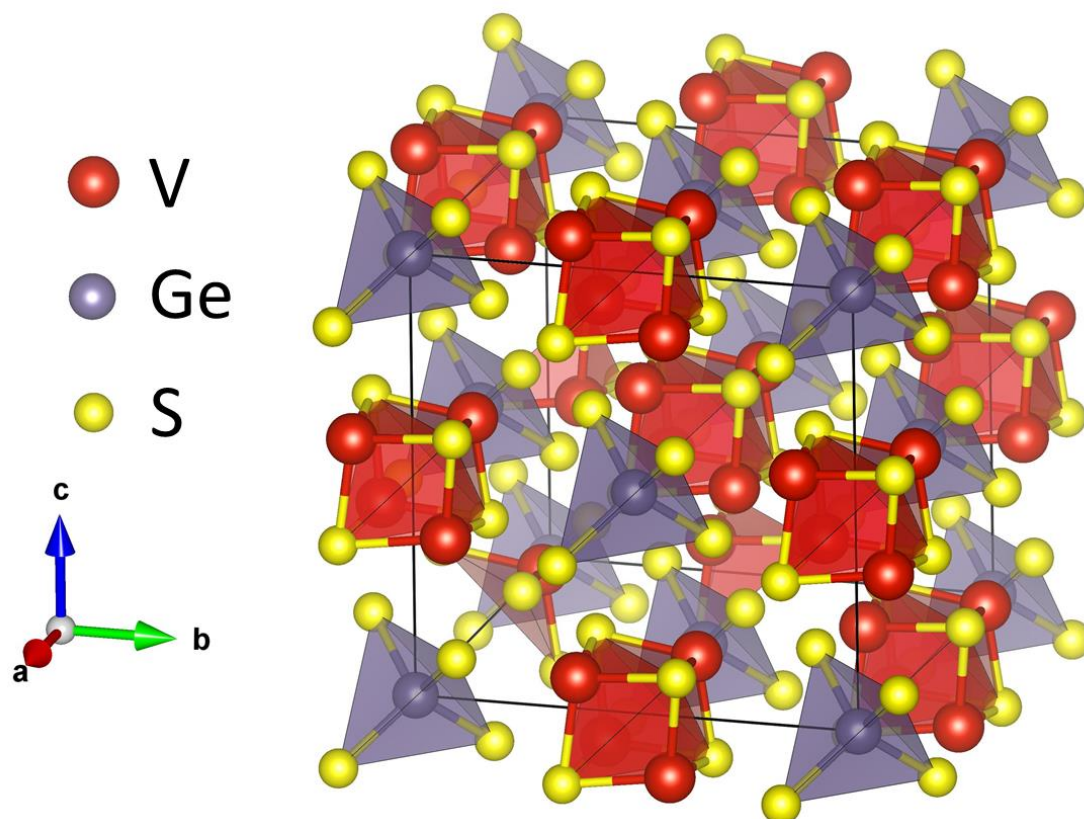


Fig. 26 V_4GeS_8 の結晶構造

4.2 E - k 関係・電子状態密度

OpenMXを用いて V_4GeS_8 の第一原理電子状態計算を行った. 交換相関ポテンシャルは GGA-PBE を用い, Variable cell relaxation (VCR)^[48, 49]を行い, 格子パラメータを最適化した. スピン-軌道相互作用を考慮に入れている. Table 6 に計算条件を示す.

	擬原子基底関数	Kgrid	Cutoff energy
V_4GeS_8	V6.0-s3p3d3f1 Ge7.0-s4p4d3f2 S7.0-s4p3d3f2	$16 \times 16 \times 16$	500 Ryd

Table 6 V_4GeS_8 の第一原理電子状態計算の計算条件

Figure 27 に V_4GeS_8 の E - k 関係を示す. K- Γ 点間が価電子帯の上端, Γ 点に伝導帯の下端があり, 間接遷移型の半導体であることがわかる. 後述する DOS とバンドギャップの大きさが若干異なるが, これは VCR の際に結晶の対称性が若干崩れたため, k 点がわずかにずれたことに起因する.

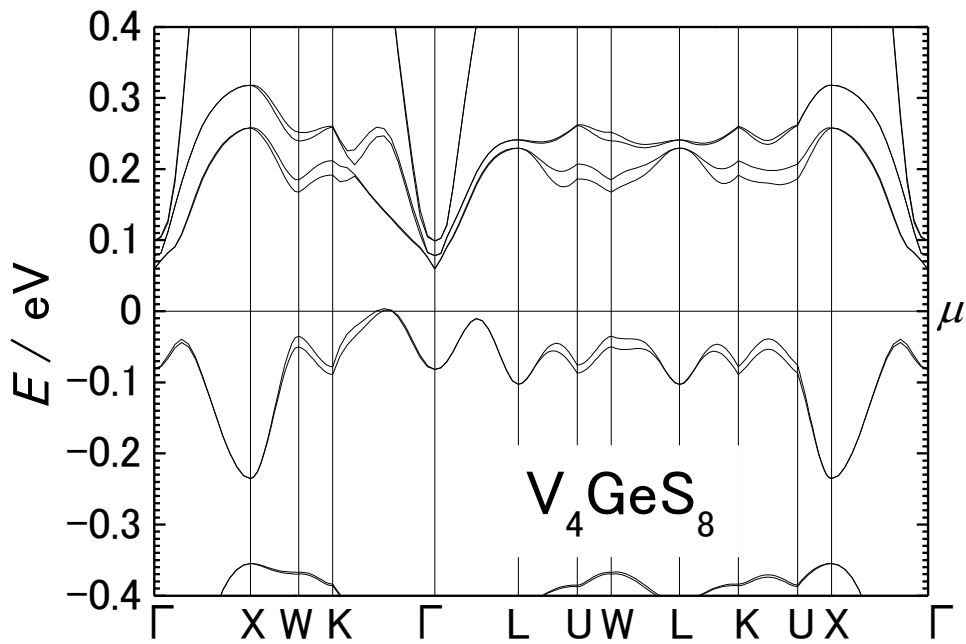


Fig. 27 V_4GeS_8 の E - k 関係

Figure 28 に V_4GeS_8 の DOS および構成元素 V, Ge, S それぞれの部分電子状態密度(PDOS)のエネルギー依存性を示す. V_4GeS_8 は μ 近傍で V の 3d 軌道と S の 3p 軌道から成る構成軌道に由来する鋭い DOS が支配的である. バンドギャップ E_g は約 30 meV であり狭ギャップという特徴的な電子構造を有する.

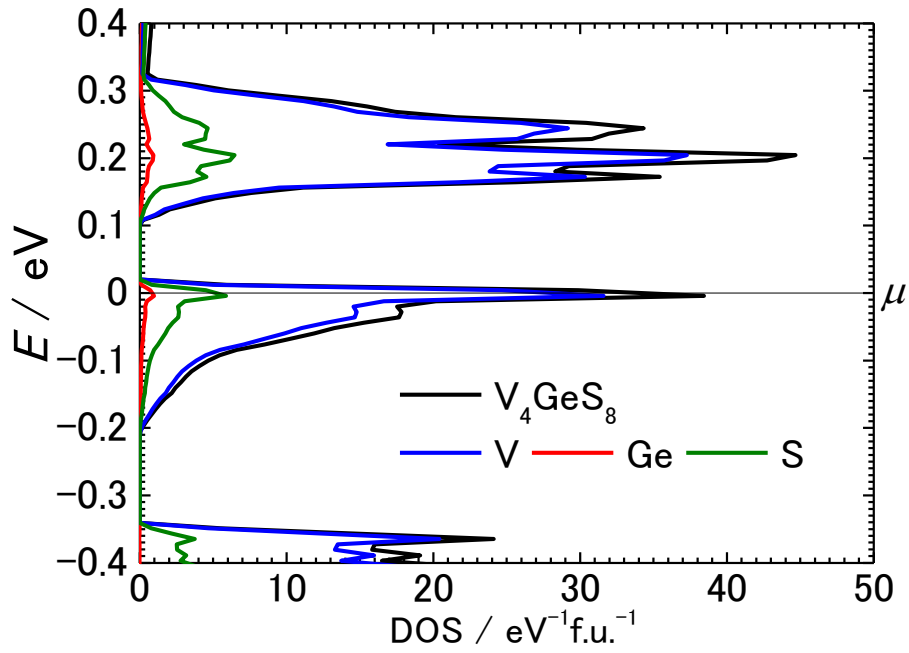


Fig. 28 V_4GeS_8 の電子状態密度(DOS)と構成元素から成る部分状態密度(PDOS)

4.3 試料作製

本研究で作製した試料は溶融法で作製した。出発原料として単体の V, Ge, Mn, S(それぞれの条件を書く)を化学量論比に従って入れ、石英管に真空封入した。石英管内の圧力は 3.0×10^{-6} torr 以下である。700°Cで 3 日間加熱・反応させることで粉末状の多結晶体を作製し、それらを 400°C・300MPa の条件下で 15 分間ホットプレスすることでペレット状の測定試料を得た。

原料	純度 / %	形状	製造
V	99.9	Powder	高純度化学研究所
Ge	99.999	Powder	高純度化学研究所
S	99.99	Powder	高純度化学研究所
Mn	99.99	Powder	レアメタリック

Table 7 試料の原料の純度と詳細

4.4 粉末 X 線回折

Figure 29 にホットプレス後の V_4GeS_8 およびの置換系試料 $V_{4-x}Mn_xGeS_8$ ($x = 0.02, 0.05$)の XRD パターンを示す。得られた回折ピークはシミュレーションから得られたものと一致し、単相試料であることがわかる。置換量が微小であるため回折ピークのシフトは見られなかった。

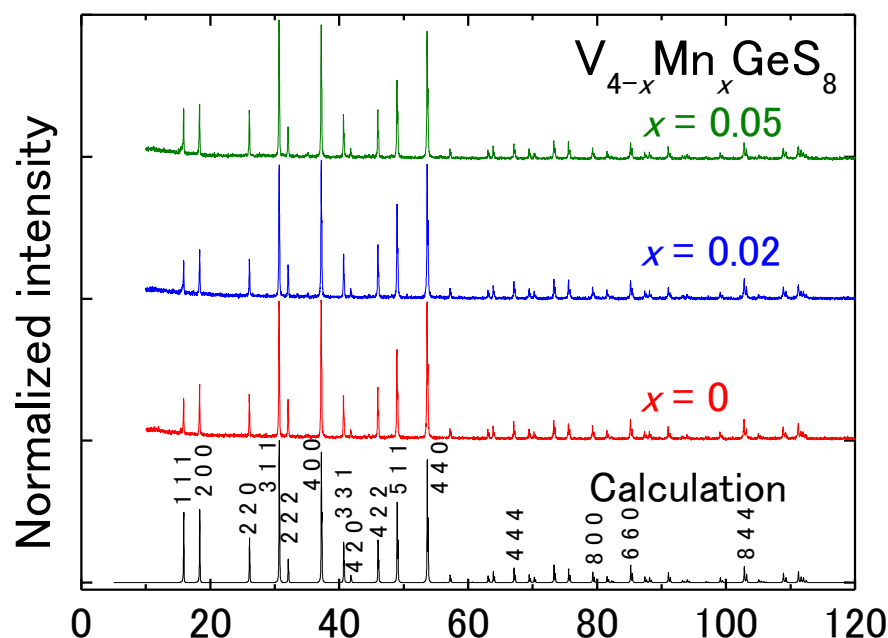


Fig. 29 V_4GeS_8 および V サイトを Mn で置換した試料の XRD pattern

4.5 熱電物性

4.5.1 電気抵抗率 ρ

Figure 30 に 4 端子法で測定した V_4GeS_8 の ρ の温度依存性を示す. ρ は温度上昇に伴い減少する半導体的振る舞いを示した. これは電子状態計算の結果と定性的に一致する.

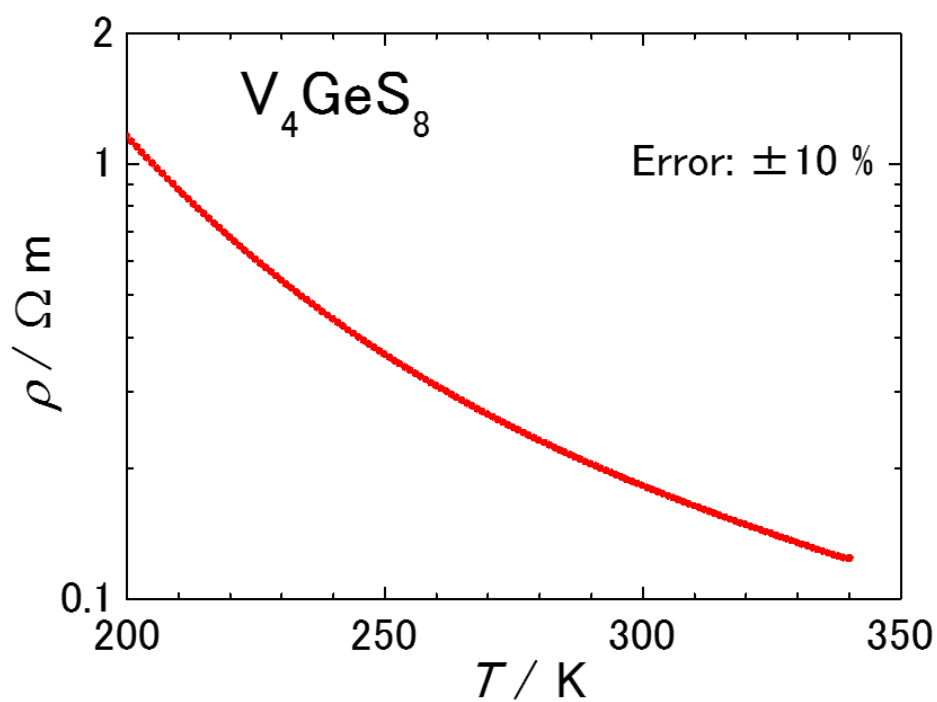


Fig. 30 V_4GeS_8 の ρ の温度依存性

Figure 31 に V_4GeS_8 およびの置換系試料 $V_{4-x}Mn_xGeS_8$ ($x = 0.02, 0.05$) の $\ln\rho-T^{-1}$ を示す. $\ln\rho-T^{-1}$ 曲線は温度上昇に伴いわずかに曲がる. これは温度上昇に伴い広がったフェルミ分布が伝導帯にかかるためである. $\ln\rho-T^{-1}$ 曲線から見積もられた V_4GeS_8 の活性化エネルギー E_a は約 0.10(2) eV, バンドギャップ E_g は約 0.20(4) eV であり, V_4GeS_8 が狭ギャップ半導体であることを示している. これは第一原理電子状態計算の結果と矛盾しない. Mn 置換では $\ln\rho-T^{-1}$ 曲線は直線的である.

Figure 32 に V_4GeS_8 および正孔ドーパした V_4GeS_8 の電子状態のモデルを示す. Mn 置換の $\ln\rho-T^{-1}$ 曲線が直線的なのは, Mn 置換によって正孔ドーパが生じて価電子帯のより深くまで μ がシフトしたため, 温度上昇によってフェルミ分布が広がっても価電子帯に μ がかからないことが原因であると考えられる.

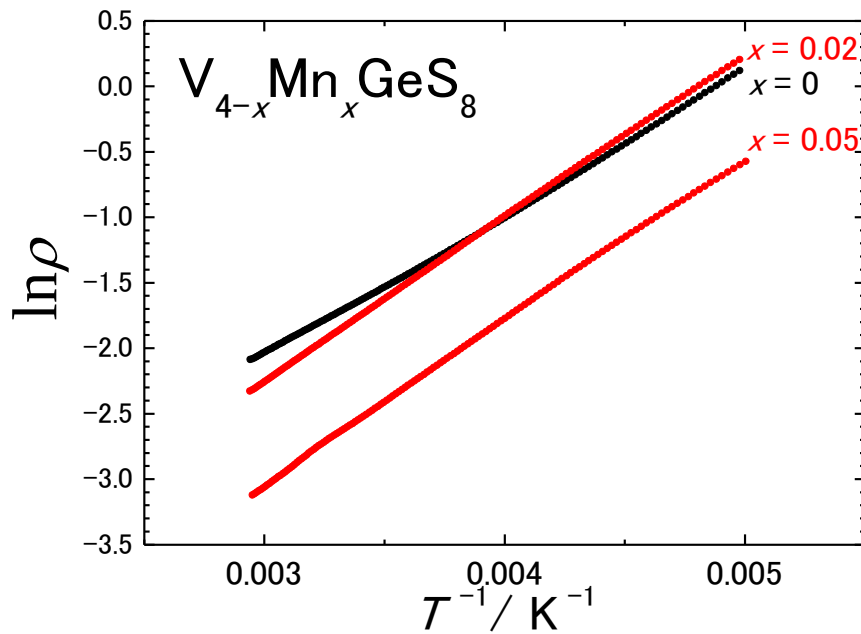


Fig. 31 V_4GeS_8 およびの置換系試料 $V_{4-x}Mn_xGeS_8$ ($x = 0.02, 0.05$) の $\ln\rho-T^{-1}$

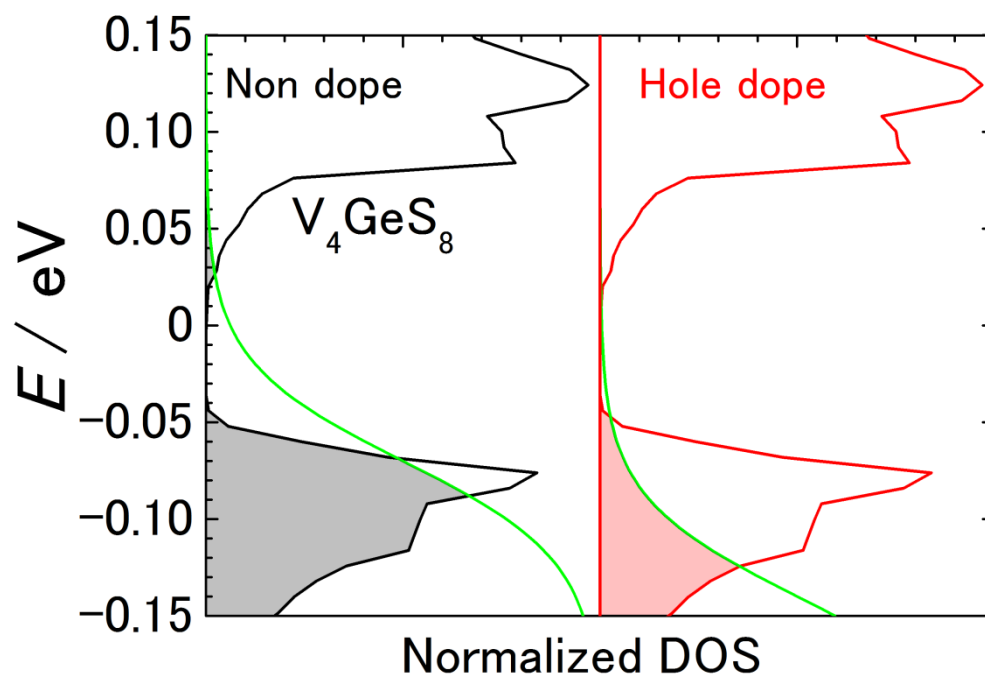


Fig. 32 V_4GeS_8 および正孔ドーピングした V_4GeS_8 の電子状態のモデル

4.5.2 熱電能 S

Figure 33 に $V_4\text{GeS}_8$ および Mn 置換した $V_{4-x}\text{Mn}_x\text{GeS}_8$ ($x=0.02, 0.05$) の S の温度依存性を示す. $x=0$ では 300 K で $330 \mu\text{VK}^{-1}$ と大きな正の値を示し, 約 260 K でピークを示す. これは両極性拡散により電子・正孔が生じていることを示しており, $V_4\text{GeS}_8$ が狭ギャップ半導体であることを示唆している. $x=0.02, 0.05$ では x の増大に伴い S の絶対値は減少し, S のピークは高温側にシフトする.

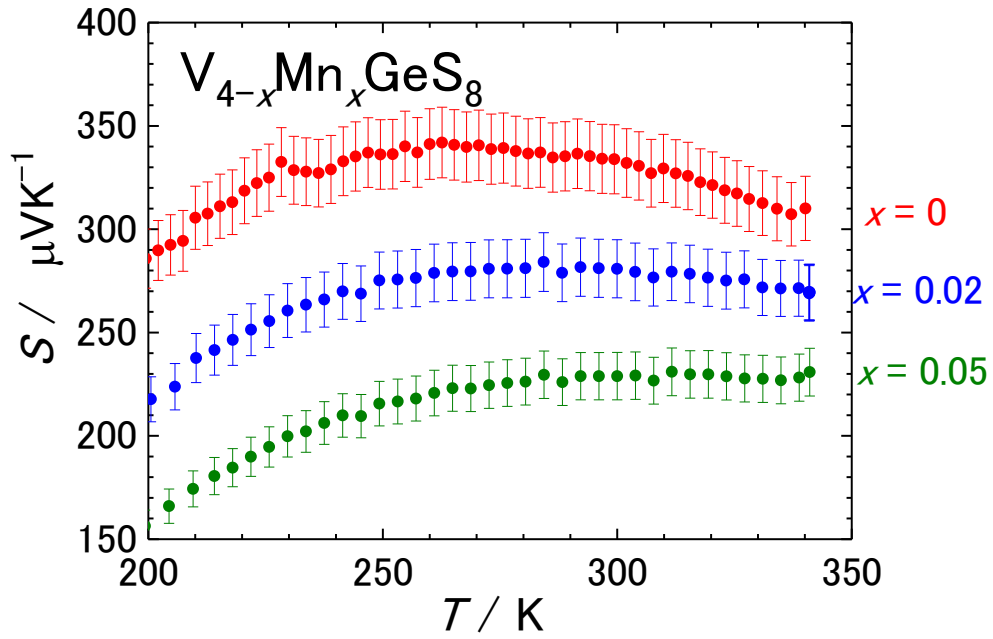


Fig. 33 $V_4\text{GeS}_8$ および Mn 置換した $V_{4-x}\text{Mn}_x\text{GeS}_8$ ($x=0.02, 0.05$) の S の温度依存性

4.5.3 熱伝導率 κ

Figure 34 に $V_{4-x}Mn_xGeS_8$ ($x = 0, 0.02, 0.05$) の熱伝導率 κ の温度依存性を示す. $T = 300$ K にてすべての試料で κ は 0.7 以下という非常に低い値を示した. 試料の相対密度がどれも 80%程度と低いため, その影響も大きいがそれを踏まえてもかなり小さい κ を示すといえる. この低い κ 原因は, 単位格子内の原子数が 52 個と多く音響フォノンモードに比べ光学フォノンモード数が多いため, フォノンの平均群速度が低下したためと考えられる. ヴィーデマン・フランツ則から電子と格子の熱伝導度の寄与の分離を試みたが, ρ が大きいことから熱伝導はほぼすべてが格子によるものと分かった. $T = 30$ K において κ がピークを持つ原因としては, $V_{4-x}Mn_xGeS_8$ ($x = 0, 0.02, 0.05$)が低温で構造相転移を生じている可能性が考えられる.

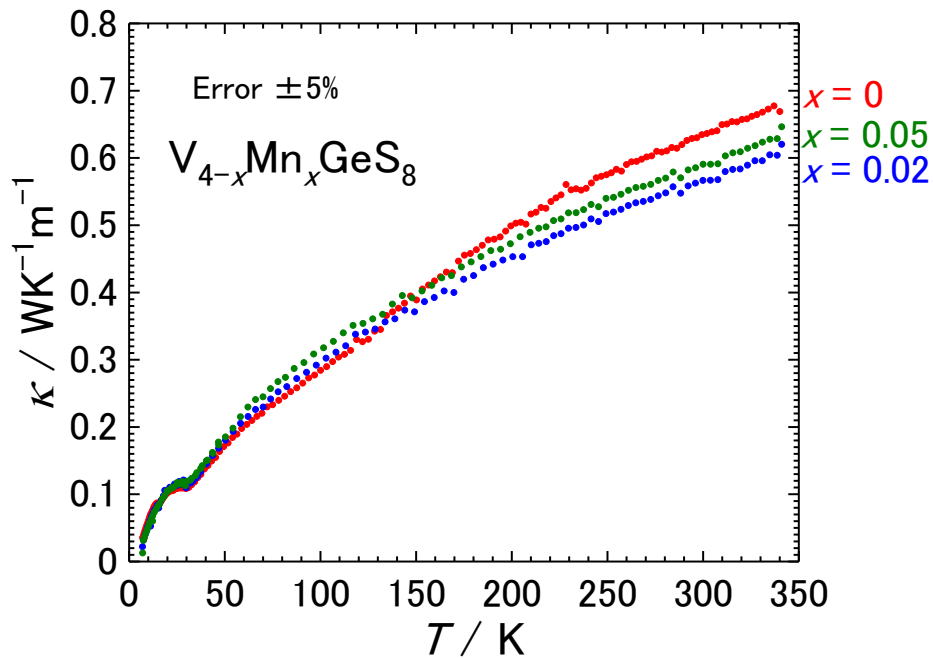


Fig. 34 $V_{4-x}Mn_xGeS_8$ ($x = 0, 0.02, 0.05$) の熱伝導率 κ の温度依存性

4.5.4 無次元性能指数 ZT の温度依存性

Figure 35 に $V_{4-x}Mn_xGeS_8$ ($x = 0, 0.02, 0.05$) の無次元性能指数 ZT の温度依存性を示す. すべての試料で ZT は温度上昇に伴い増大する振る舞いを示した. x の増大に伴い, 最高温度 340 K における ZT は増大する.

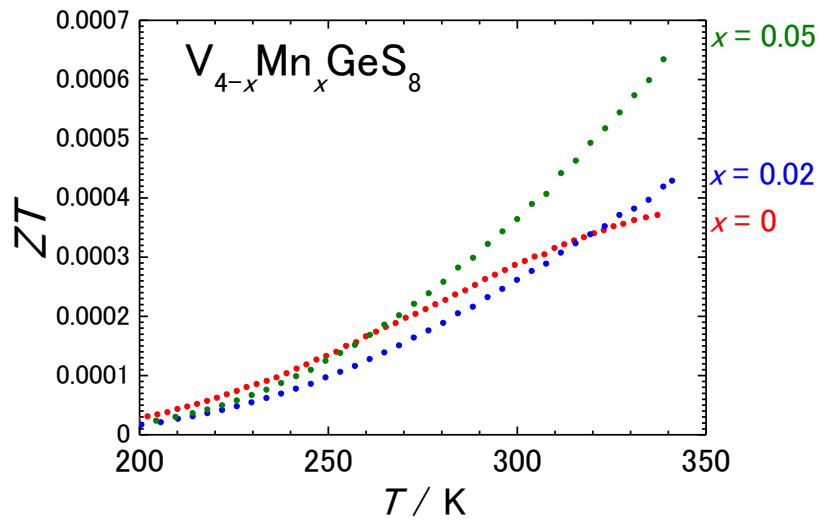


Fig. 35 $V_{4-x}Mn_xGeS_8$ ($x = 0, 0.02, 0.05$) の ZT の温度依存性

4.6 電子輸送計算

V_4GeS_8 についてOpenMXを用いて計算した E - k 関係, 電子状態密度の情報をもとにBoltzTraPを用いた電子輸送計算を行った. BoltzTraPの入力パラメータであるフーリエ補完係数は10に設定し, フーリエ補完によって k 点数を10倍にした. (ここでのフーリエ補完係数は直接 k 点数と比例するようにBoltzTraP内で調整されている.)

熱電能 S

Figure 36に電子輸送計算より得られた $T = 300$ Kにおける S の μ 依存性 ($E_g = 30, 165$ meV)を示す. 第一原理計算で得られたバンドギャップ $E_g = 30$ meVで計算した S は μ を挟んでピークを持ち, その絶対値の最大値はおよそ $150 \mu\text{VK}^{-1}$ 程度である. これは実験の $T = 300$ Kでの S の値の半分以下であり, 交換相関ポテンシャルがGGAの範疇で得られる電子状態では実験値のような大きな S は得られないことを示している. この原因は第一原理電子状態計算で求めた E_g が実験の試料より小さいことが考えられる. 密度汎関数理論による第一原理電子状態計算では電子の自己相互作用が正しく取り扱われていないため E_g を40%程度に過小評価する傾向がある. [a22]本研究では E_g をフィッティングパラメータとして, E_g を変えながら S - T 曲線を計算し, 実験値の S - T をもっともよく再現する $E_g = 165$ meVを採用した. この値は実験の $\ln\rho - T^{-1}$ より見積もった $0.20(4)$ eVと矛盾しない. 以降の電子輸送特性については $E_g = 165$ meVとして計算した. $E_g = 165$ meVでの S - μ のピークは増大し, μ 近傍で $300 \mu\text{VK}^{-1}$ を超えるピーク値を取ることがわかる.

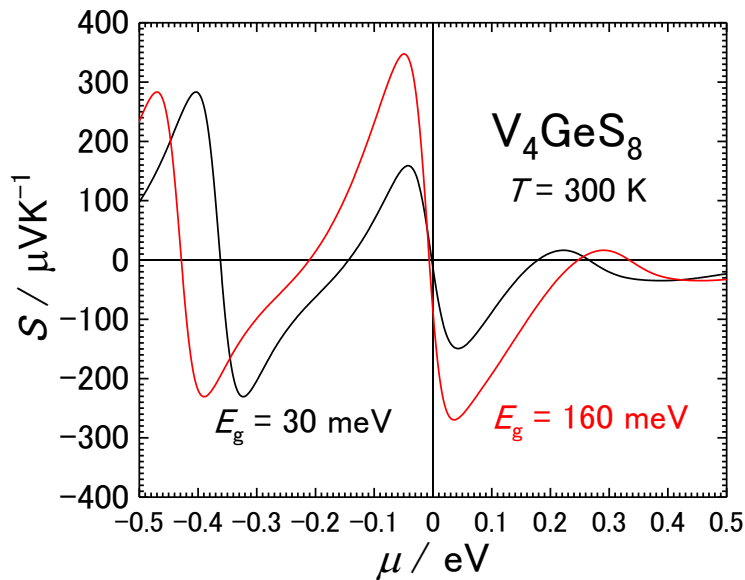


Fig. 36 V_4GeS_8 の μ 依存性($E_g = 30, 165$ meV)

Figure 37 に V_4GeS_8 およびリジッドバンド的に正孔ドーピングした S の温度依存性を示す。計算から求めた S - T 曲線は約 260 K でピークを持ち、300 K における S の絶対値は $330 \mu\text{VK}^{-1}$ と実験値とよく一致する。 V_4GeS_8 にリジッドバンド的に正孔をドーピングすると S の絶対値が減少し、 S - T のピーク温度は高温側にシフトする。ドーピングした正孔の密度が $p = 3.80 \times 10^{20}, 7.00 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の時、 $V_{4-x}Mn_xGeS_8$ ($x=0.02, 0.05$) の実験の S - T の傾向をよく再現する。以上のことから、V サイトを Mn で置換することで V^{3+} が Mn^{2+} に置換され、 V_4GeS_8 に正孔ドーピングが生じていると考えられる。

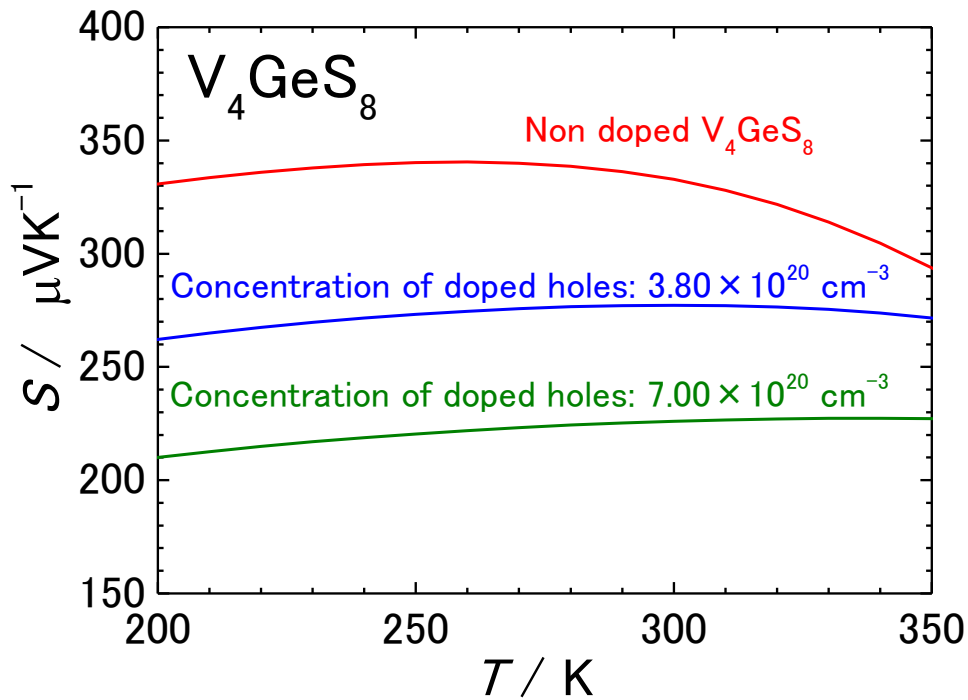


Fig. 37 V_4GeS_8 およびリジッドバンド的に正孔ドーピングした S の温度依存性

電子の緩和時間 τ_{el} の見積もり

第一原理計算から ZT を定量的に計算するには電子輸送計算の結果とは別に電子の緩和時間 τ_{el} , および格子熱伝導率 κ_{lat} の情報が必要となるが τ_{el} の情報を第一原理電子状態計算から得ることはできない. 電子輸送計算から緩和時間で規格化された電気伝導率 $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$ は計算でき, 実験では電気伝導率 σ を測定することができる. そのため, 両者を比較することで μ 近傍における平均の τ_{el} を計算することができる. 本研究ではこの方法を用いて, μ 近傍における平均の τ_{el} を見積もった. 実験の ρ と計算値の $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$ の比較から $\tau_{\text{el}} = 9.3 \times 10^{-18} \text{ sec.}$ と求めた. これは Al などの一般的な金属材料の $\tau_{\text{el}} \sim 10^{-14} \text{ sec.}$ と比較すると非常に小さい. τ_{el} が非常に小さい理由としては V_4GeS_8 の測定試料は多結晶体であり, 絶縁体や粒界といった介在物が存在するため極端に短い τ_{el} となっている可能性がある. τ_{el} を長くするには V_4GeS_8 の単結晶を作る必要があると考えられる.

Figure 38 に $T = 340$ K における電子輸送計算から求めた無次元性能指数 ZT_{DFT} の μ 依存性を示す. τ_{el} は 9.3×10^{-18} sec. を用い, 格子熱伝導率 κ_{lat} は実験値から求めたものを用いた. $x = 0$ では μ は ZT_{DFT} のピークのちょうど中腹に位置し, 正孔ドーピングすることで ZT が 2 倍程度まで増大することが予想される. これは $\text{V}_{4-x}\text{Mn}_x\text{GeS}_8$ ($x = 0.02, 0.05$) の実験値の ZT の結果を説明するものである. 以上, V サイトを Mn で置換することで正孔ドーピングが生じ, ZT が増大することを実験と計算の両面から明らかにした.

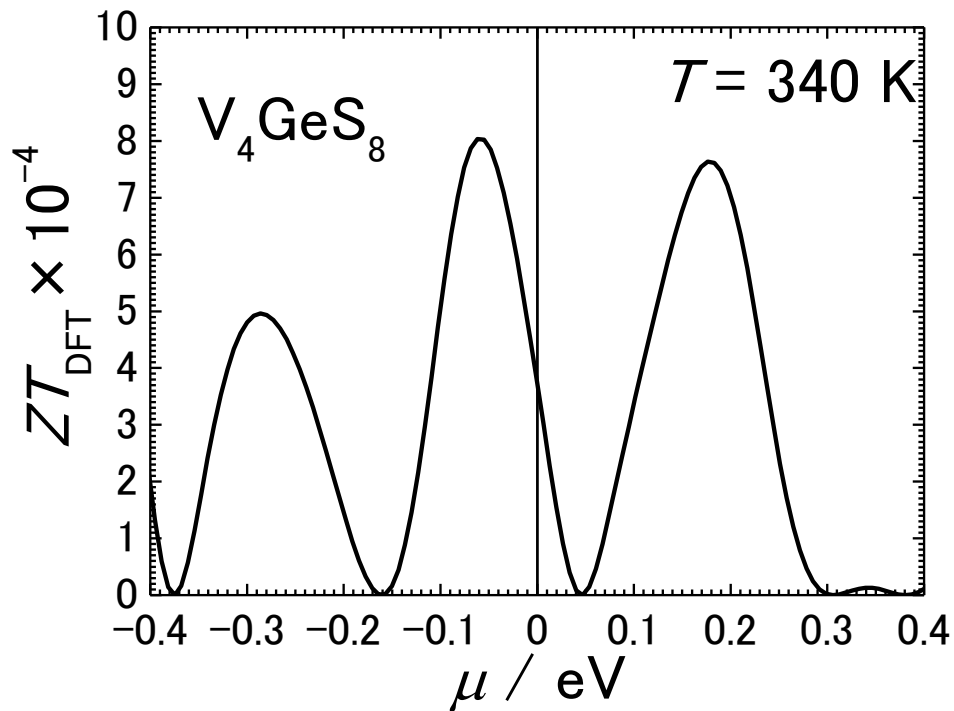


Fig. 38 $T = 340$ K における電子輸送計算から求めた無次元性能指数 ZT_{DFT} の μ 依存性

4.7 まとめ

第一原理電子状態計算と実験の両面から遷移金属硫化物 V_4GeS_8 の熱電物性について以下のことを明らかにした.

- 単体元素を石英管に真空封入したものを加熱・反応させることで母相 V_4GeS_8 および V サイトを Mn で置換した $\text{V}_{4-x}\text{Mn}_x\text{GeS}_8$ ($x = 0.02, 0.05$) の単相試料を得ることに成功した.
- V_4GeS_8 はバンドギャップ $E_g = 0.20(4)$ の狭ギャップ半導体であり, V サイトを Mn で置換することで V^{3+} が Mn^{2+} に置換され, 正孔ドーピングが生じることを明らかにした.
- 電子輸送計算から V_4GeS_8 に正孔ドーピングを行うことで ZT が向上する材料の設計指針を確立し, 実際に V サイトを Mn で置換することで V_4GeS_8 に正孔ドーピングを行い ZT を向上させることに成功した.

5 章 ワイドギャップ硫化物スピネル ZnCr_2S_4 の電子輸送特性と 元素置換効果

5.1 ZnCr_2S_4 の結晶構造

Figure 39 に ZnCr_2S_4 の結晶構造を示す。晶系は立方晶，空間群は $Fd\bar{3}m$ であるスピネル構造を有する。Zn の周りに硫黄 S が 4 つ配位し 4 面体を，Cr の周りに S が 6 つ配位し 8 面体を形成する。^[50] ブラベー格子あたり Zn が 8 個，Cr が 16 個，S が 32 個，合計 56 個もの多数原子を含むため，比較的低い熱伝導率を示すことが期待できる。

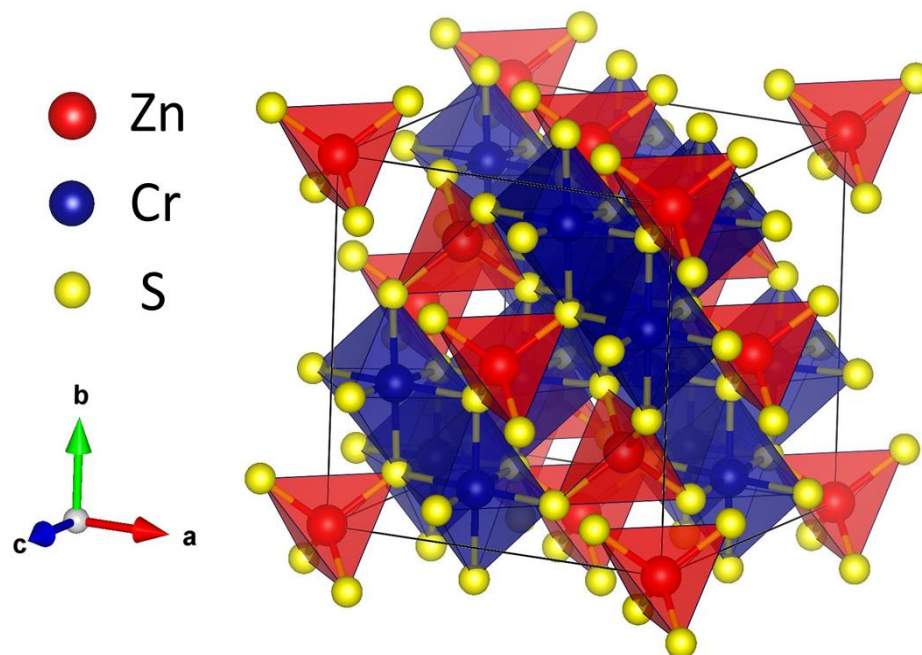


Fig. 39 ZnCr_2S_4 の結晶構造

5.2 試料作製

本研究で作製した試料は溶融法で作製した。出発原料として単体の Zn, Cr, Ga, S を化学量論比に従って入れ、石英管に真空封入した。石英管内の圧力は 3.0×10^{-6} torr 以下である。800°C で 1 日加熱・反応させることでインゴット状の多結晶体を作製した。得られたインゴットを粉碎・攪拌し、290 MPa でコールドプレスを行いペレット状にしたうえで再び石英管に真空封入し、800°C で 1 日 anneal 処理を行った。この粉碎+コールドプレス+anneal 処理を 2 回行うことで単相の多結晶体試料を得た。それらを 400°C・300MPa の条件下で 15 分間ホットプレスすることでペレット状の測定試料を得た。

原料	純度 / %	形状	製造
Zn	99.999	Powder	高純度化学研究所
Cr	99.99	Powder	高純度化学研究所
S	99.99	Powder	高純度化学研究所
Ga	99.999	Powder	レアメタリック

Table 8 試料の原料の純度と詳細

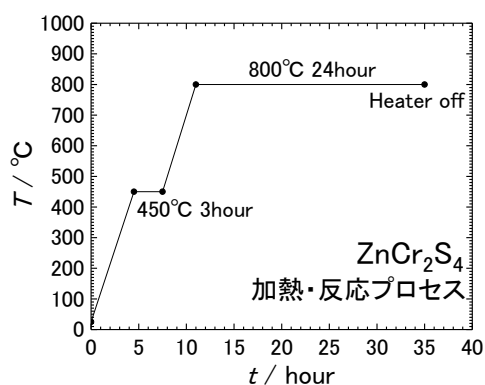


Fig. 40 加熱・反応プロセスの温度プロファイル

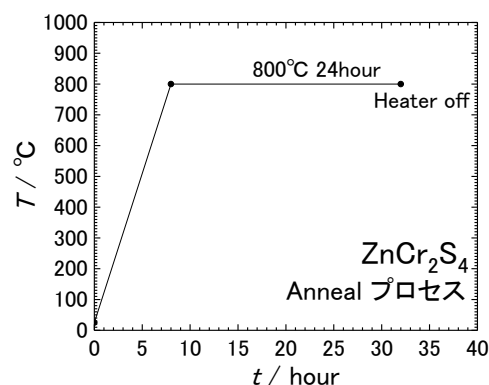


Fig. 41 Anneal プロセスの温度プロファイル

5.3 粉末 X 線回折

Figure 42 に粉砕+コールドプレス+anneal 処理を 2 回行った ZnCr_2S_4 および粉砕+コールドプレス+anneal 処理を 2 回行い、その後 Hot press した $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0.10, 0.25, 0.50, 0.75$) の XRD pattern を示す. $x = 0, 0.10, 0.25, 0.50$ まではほぼ単相試料を得ることに成功した. $x = 0.75$ ではわずかに不純物相が析出する.

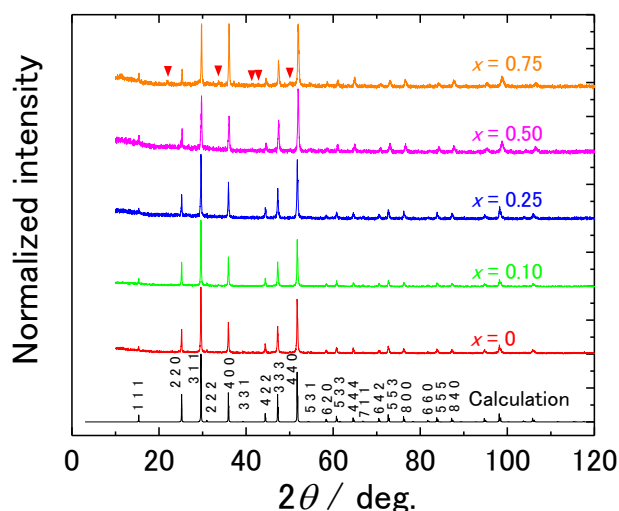


Fig. 42 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0, 0.10, 0.25, 0.50, 0.75$) の XRD pattern

5.4 SEM-EDX

Figure 43-46 に $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0.10, 0.25, 0.50, 0.75$) の SEM-EDX のマッピング像を示す. $x = 0.10, 0.50$ の試料で Zn, Ga, Cr, S はそれぞれ均一な分布が見られ、偏析や組成ムラは見られなかった. 酸素 O の像が全体に見られることから、試料がわずかに酸化している可能性がある. $x = 0.25$ ではわずかなではあるが、同一箇所 Cr, O の偏析が見られ、Cr-O 化合物が析出している可能性がある. $x = 0.75$ では Cr のみスペクトルが見える箇所があり、Cr リッチな部分が確認された.

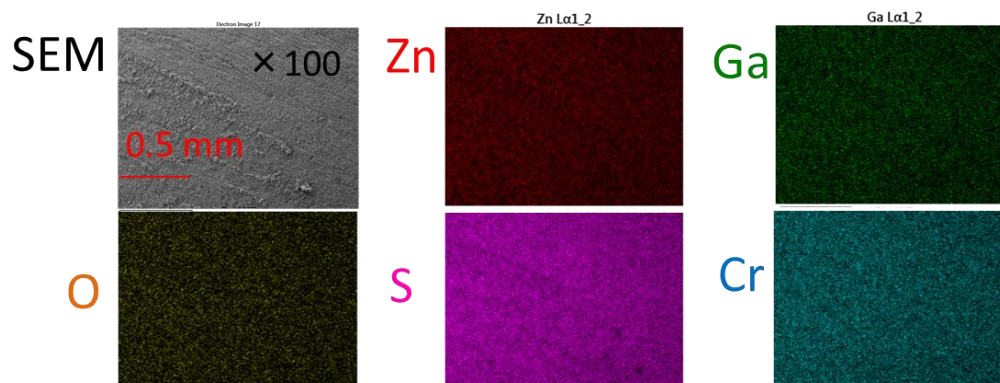


Fig. 43 $x = 0.10$ の SEM-EDX

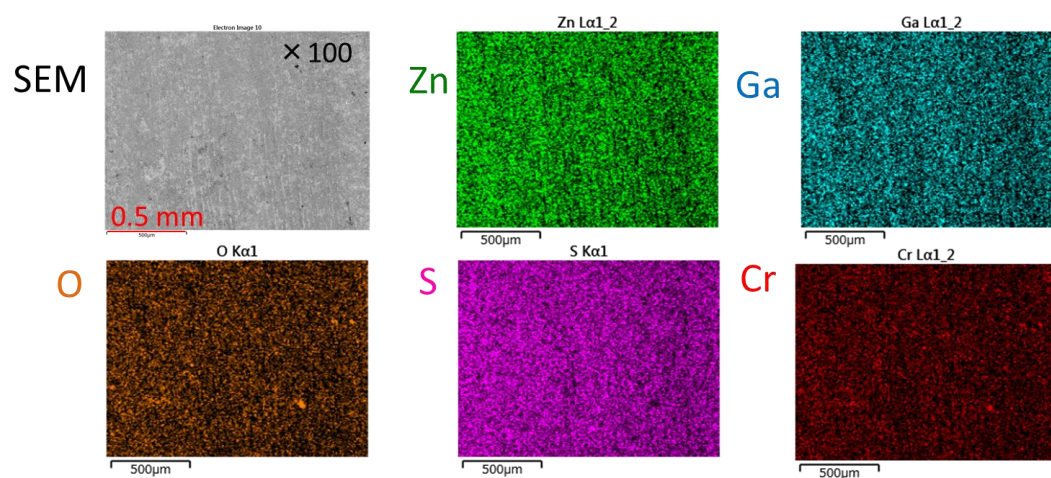


Fig. 44 $x = 0.25$ の SEM-EDX

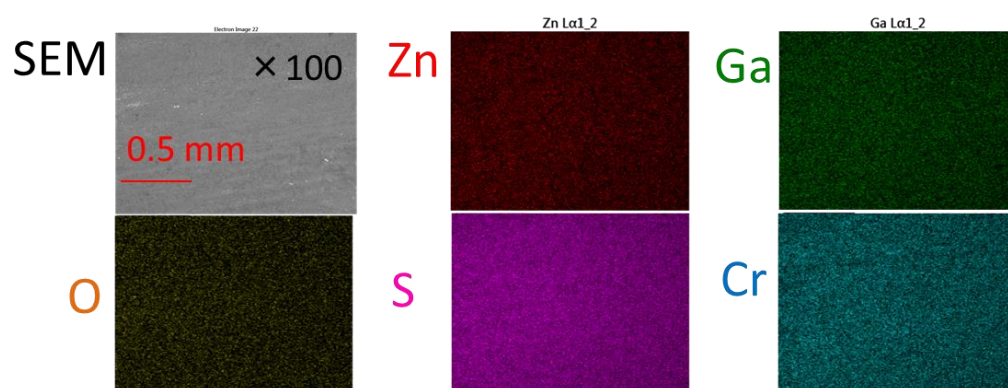


Fig. 45 $x = 0.50$ の SEM-EDX

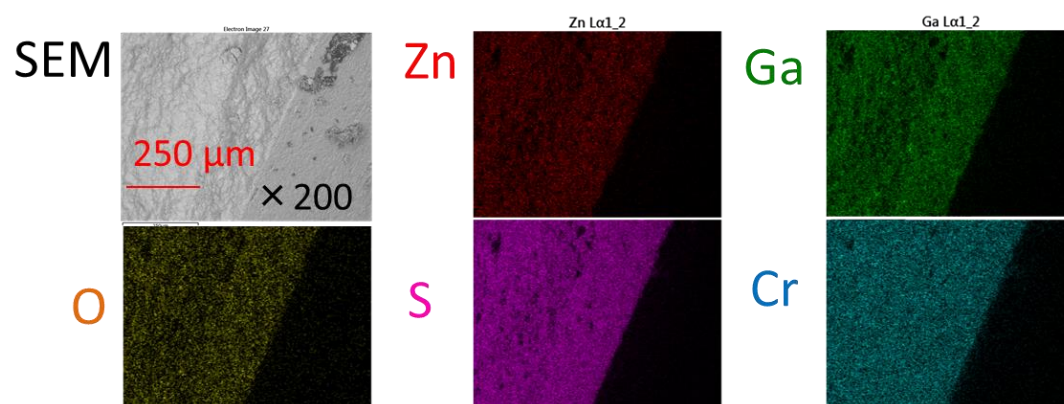


Fig. 46 $x = 0.75$ の SEM-EDX

5.5 熱電物性

高温熱電物性測定装置 RZ2001i による熱電能 S と電気抵抗率 ρ の測定

ZnCr₂S₄ の熱電物性の測定は前述の PPMS の測定(340 K 以下)に加えて、高温熱電物性測定装置 RZ2001i(株式会社オザワ科学製, 石川県工業試験場 所有)による室温から 400°C (～673 K)までの熱電能 S と電気伝導率 ρ の温度依存性を測定した。Figure 47 に装置のセットアップのついで示す。測定には N₂ フロー下(200 ml / min)で行い, Fig. 48 に示すように温度一定下で試料両端に温度差 ΔT を付け, 熱起電力 ΔV の ΔT 依存性を測定し, その傾きを取ることで熱電能 S を算出した。電気抵抗率 ρ の測定は 4 端子法で行い, 高温側の Pt 電極から低温側の Pt 電極に電流を流し, その時の電圧降下を $V(-)$, $V(+)$ 端子間で測定した。

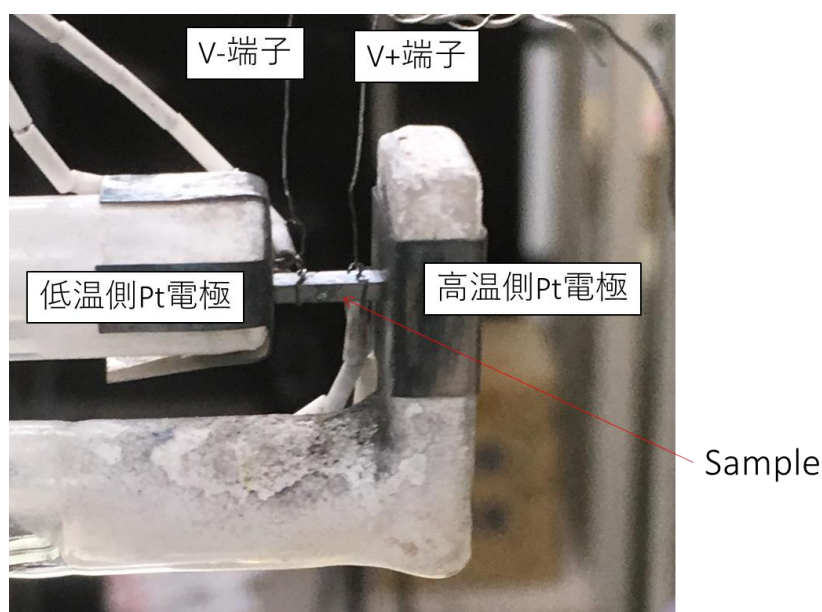


Fig. 47 RZ2001i の試料セットアップ

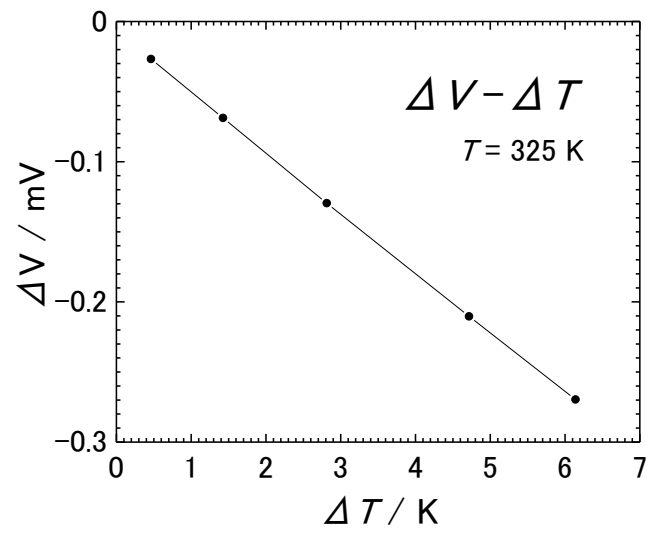


Fig. 48 熱電能 S の測定における ΔV の ΔT 依存性

5.5.1 電気抵抗率 ρ

母相 ZnCr_2S_4 のペレット試料は室温で電気抵抗が数 $\text{M}\Omega$ と非常に大きく絶縁体的であった。Figure 49 に Zn サイトを Ga で置換した $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0.10, 0.25, 0.50, 0.75$) の ρ の温度依存性について示す。すべての試料は温度上昇に伴い ρ が減少する半導体的振る舞いを示した。340 - 673 K 以上の高温測定ではどの試料も 1 回目の昇温測定より 2 回目の昇温測定の方が ρ が増大した。これは試料の酸化、相の変化が原因であると考えられる。

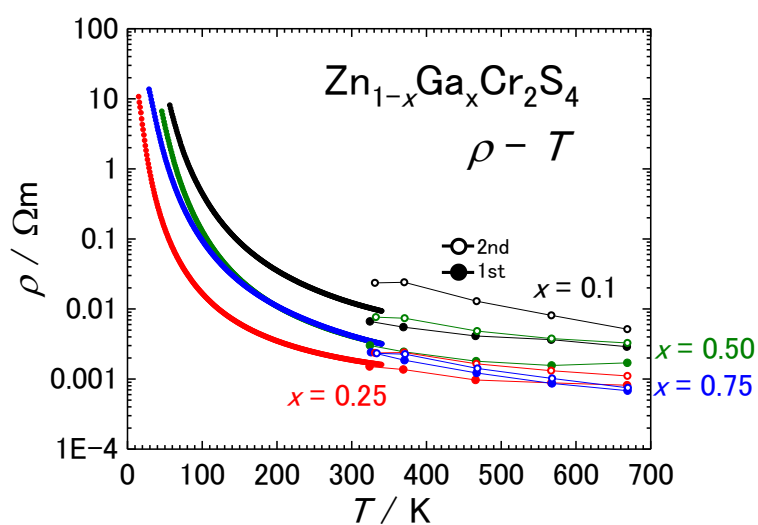


Fig. 49 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0.10, 0.25, 0.50, 0.75$) の ρ の温度依存性

Figure 50 に $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0.10, 0.25, 0.50, 0.75$) の $\ln\rho - T^{-1/2}$ プロットを示す. 3-340 K の温度領域において $x = 0.10, 0.50$ は直線的である. $x = 0.25, 0.75$ も低温ではプロットは直線的であるが, 高温になると曲がっていくプロットを得た. 340 K 以上ではどの試料も, 測定点が少ないものの, 一回目の昇温過程ではプロットは概ね直線的である. 以上のことから $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0.10, 0.25, 0.50, 0.75$) では伝導機構はホッピング伝導が支配的であることが分かった.^[51]

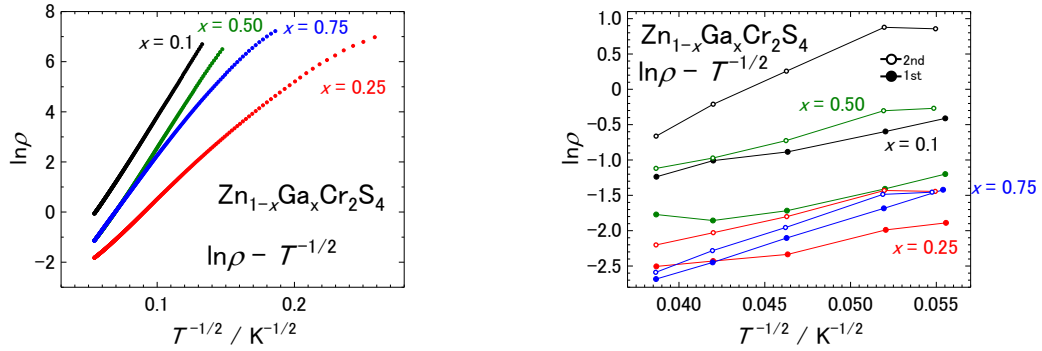


Fig. 50 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0.10, 0.25, 0.50, 0.75$) の $\ln\rho - T^{-1/2}$ プロット

5.5.2 熱電能 S

Figure 51 に $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0.10, 0.25, 0.50, 0.75$) の S の温度依存性を示す. S はすべての試料で負の値を示し, n 型である. 200-600 K の温度領域では S はほぼ直線的に増大する. x の増大に伴い S の絶対値と温度係数は減少する. これは Zn サイトを Ga で置換することで電子ドーピングが生じキャリア密度が増大したためと考えられる. 340 - 673 K での測定で 1 回目の昇温測定より 2 回目の昇温測定の S ほうが絶対値が大きいのは, 酸化や相の変化によってキャリア密度が減少したことが原因と考えられる.

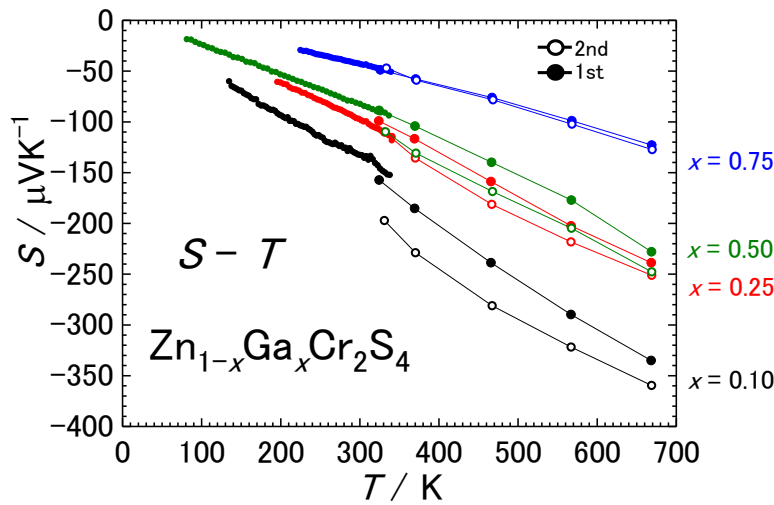


Fig. 51 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0.10, 0.25, 0.50, 0.75$) の S の温度依存性

5.5.3 熱伝導率 κ

Figure 52 に $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0.10, 0.25, 0.50, 0.75$) の κ の温度依存性および $T = 300$ K における κ の置換量 x の依存性を示す. いずれの試料も $T = 300$ K で κ は $1.5 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ 以下と低い. $x = 0.25$ が比較的高い κ を示すのは, 電気抵抗率 ρ の減少により電子熱伝導率 κ_{el} の寄与が大きくなったためと考えられる. $x = 0.50$ で κ が最も小さくなるのは合金散乱が最も顕著になり, κ_{el} と格子熱伝導率 κ_{lat} が減少したためと考えられる.

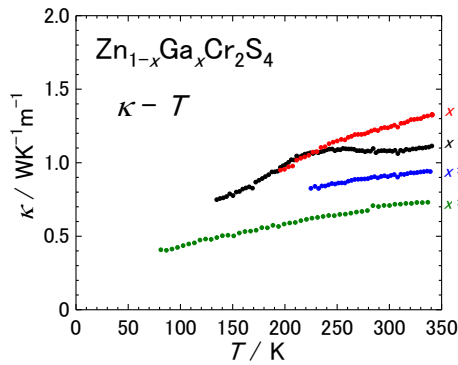


Fig. 52 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0.10, 0.25, 0.50, 0.75$) の κ の温度依存性

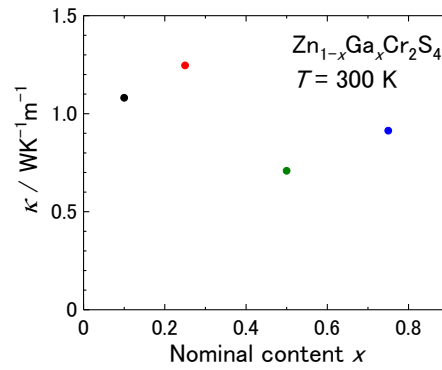


Fig. 53 $T = 300$ K における $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0.10, 0.25, 0.50, 0.75$) の κ の x 依存性

5.6 第一原理電子状態計算

ZnCr_2S_4 の熱電物性をより詳細に明らかにするため, OpenMX を用いた第一原理電子状態計算を行い, E - k 関係, 電子状態密度を計算した. 得られた計算結果をもとに BoltzTraP を用いた電子輸送計算を行った. 第一原理電子状態計算では ZnCr_2S_4 は $T = 0 \text{ K}$ における格子定数・原子座標・基本並進ベクトルのなす角 ($\alpha \ \beta \ \gamma$) を準ニュートン法を用いて最適化した. 等価な Zn サイトのうち一つを Ga で置換した $\text{Zn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ は $T = 0 \text{ K}$ において格子定数・原子座標を最適化した. 交換相関ポテンシャルは GGA-PBE を用い, スピン-軌道相互作用を考慮した. Table 9 に第一原理電子状態計算の計算条件を示す. 電子輸送計算で用いたフーリエ補完係数は 10 に設定し, フーリエ補完によって k 点を 10 倍に増やした. (ここでのフーリエ補完係数は直接 k 点数と比例するように BoltzTraP 内で調整されている.)

	擬原子基底関数	Kgrid	Cutoff energy
ZnCr_2S_4	Zn6.0H-s4p3d2 Cr6.0-s3p3d3f1 S7.0-s4p3d3f2	$15 \times 15 \times 15$	500 Ryd
$\text{Zn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$	Zn6.0H-s4p3d2 Ga7.0-s3p3d3f1 Cr6.0-s3p3d3f1 S7.0-s4p3d3f2		

Table 9 ZnCr_2S_4 の第一原理電子状態計算の計算条件

5.6.1 E - k 関係

Figure 54 に ZnCr_2S_4 の E - k 関係を示す. μ は禁制帯中に位置し, 真性半導体的である. 価電子帯の上端および伝導帯の下端はいずれも X 点であることから直接遷移型の半導体であることが示唆される.

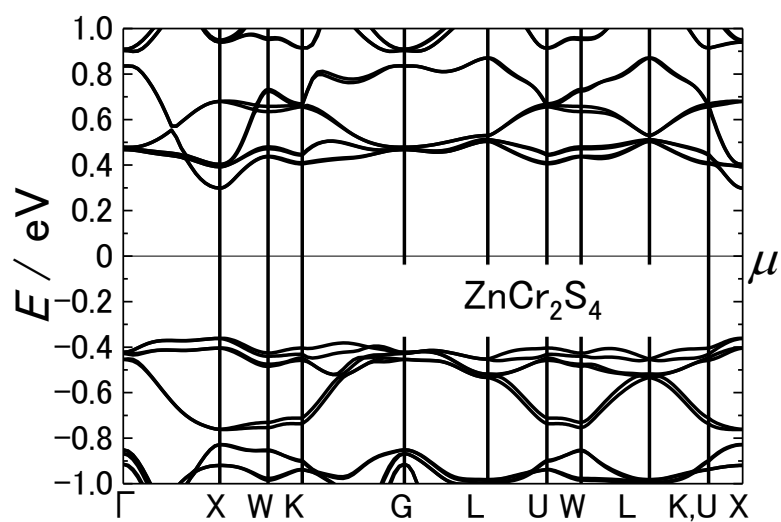


Fig. 54 ZnCr_2S_4 の E - k 関係

Figure 55 に $\text{Zn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の E - k 関係を示す. μ は伝導体中に位置し, 金属的である. W, K, U, L 点でバンド分裂が顕著である.

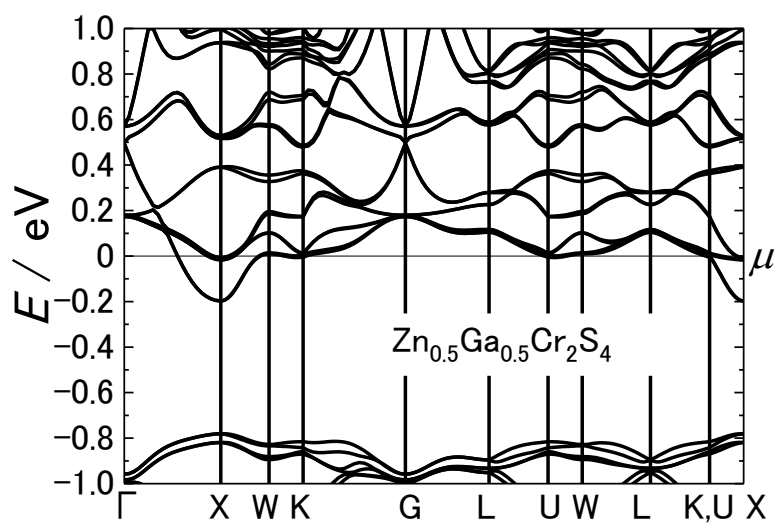


Fig. 55 $\text{Zn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の E - k 関係

5.6.2 電子状態密度

Figure 56 に $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0, 0.50$) の DOS を示す. $x = 0$ では μ は禁制帯中に位置し, 真性半導体的であるが $x = 0.50$ では DOS が全体にシフトし, μ は伝導体中に位置し金属的である. これは Zn サイトを Ga で置換することで μ を制御できることを示している. これは, 実験における ZnCr_2S_4 が絶縁体的で, Zn サイトを Ga 置換すると電気伝導性を示すことを定性的に再現する.

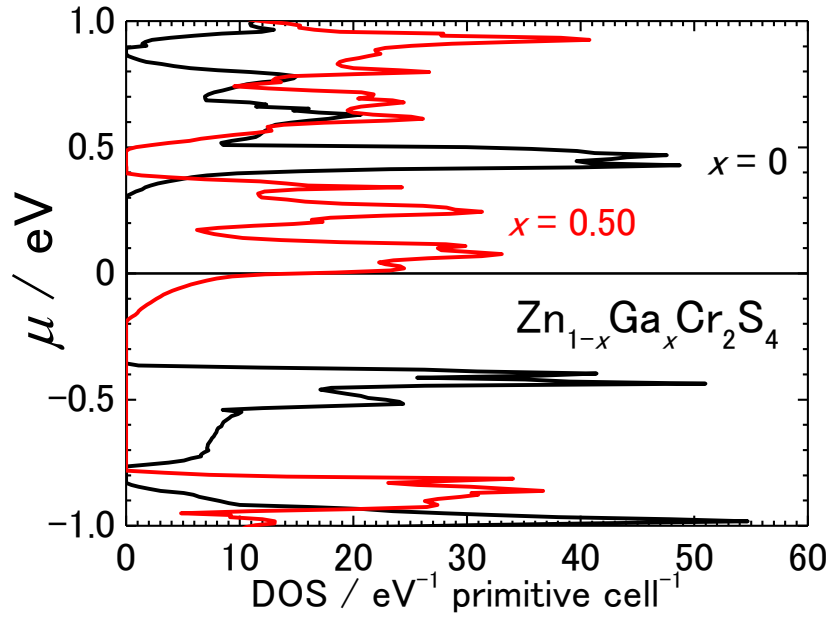


Fig. 56 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0, 0.50$) の DOS

Figure 57 に ZnCr_2S_4 の DOS と各構成元素 Zn, Cr, S の部分状態密度(PDOS)を示す. μ 近傍で最も大きな寄与を持つのは Cr の PDOS で次いで支配的なのは S の PDOS であり, μ 近傍では Cr と S の混成軌道から成る DOS が最も支配的である.

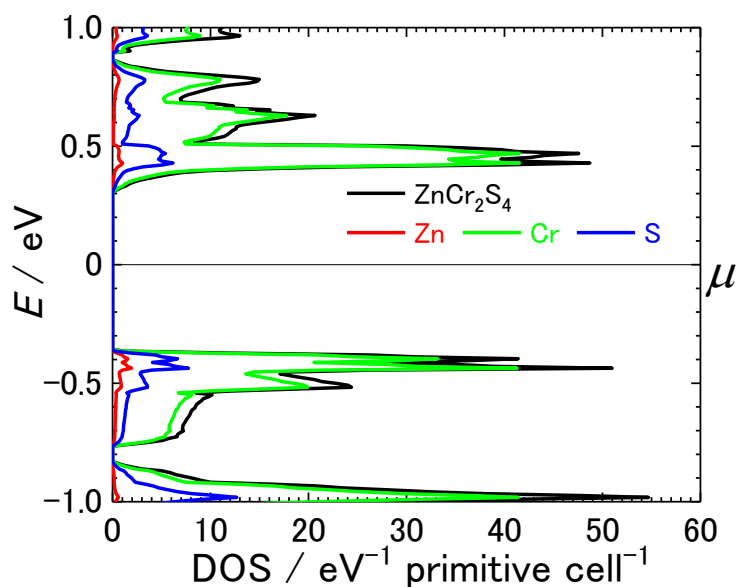


Fig. 57 ZnCr_2S_4 の DOS と構成元素 Zn, Cr, S のそれぞれの PDOS

Figure 58-60 に Zn, Cr, S の軌道角運動量ごとの PDOS を示す. μ 近傍で寄与の大きい Cr, S はそれぞれ 3d 軌道, 3p 軌道の寄与が最も大きく, μ 近傍では Cr の 3d と S の 3p 軌道による混成軌道が最も支配的であることが分かった.

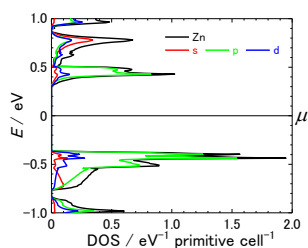


Fig. 58 Zn の軌道角運動量ごとの PDOS

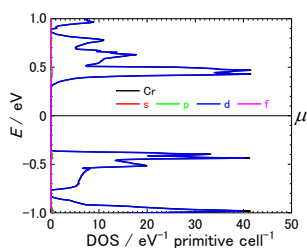


Fig. 59 Cr の軌道角運動量ごとの PDOS

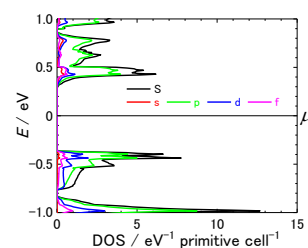


Fig. 60 S の軌道角運動量ごとの PDOS

Figure 61 に $\text{Zn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の DOS と構成元素 Zn, Ga, Cr, S のそれぞれの PDOS を示す. 置換した Ga の DOS は広いエネルギー範囲で小さい. 母相 ZnCr_2S_4 と同様に Cr, S の寄与が大きい.

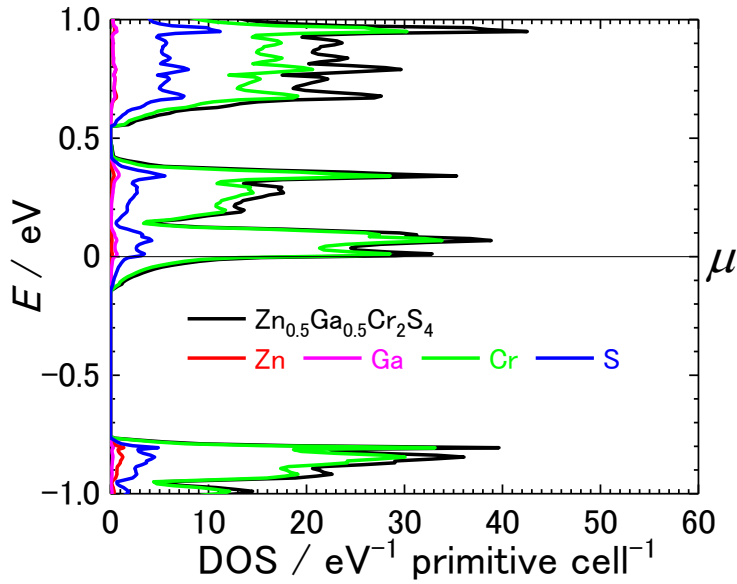


Fig. 61 $\text{Zn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の DOS と構成元素 Zn, Ga, Cr, S のそれぞれの PDOS

Figure 62-65 に Zn, Ga, Cr, S の軌道角運動量ごとの PDOS を示す. 母相 ZnCr_2S_4 と同様に Cr の 3d, S の 3p 軌道の寄与が大きい.

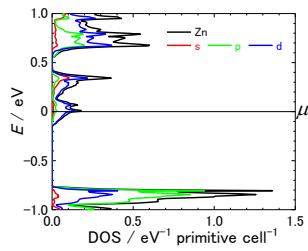


Fig. 62 Zn の軌道角運動量ごとの PDOS

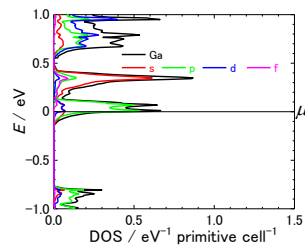


Fig. 63 Ga の軌道角運動量ごとの PDOS

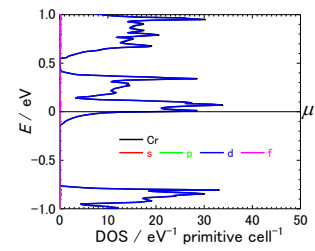


Fig. 64 Cr の軌道角運動量ごとの PDOS

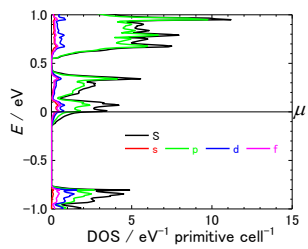


Fig. 65 S の軌道角運動量ごとの PDOS

5.7 電子輸送計算

Figure 66 に $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0, 0.5$) の S の μ 依存性を示す. $x = 0, 0.5$ ともに S は 300 K で負の値を示し, n 型の熱電材料であることを示している. これは, 実験結果と定性的に一致する. $x = 0$ では μ は禁制帯中に位置するため S は計算上大きく, Zn サイトを Ga で置換することで μ は伝導体中に移動するため S の絶対値は小さくなる結果を得た.

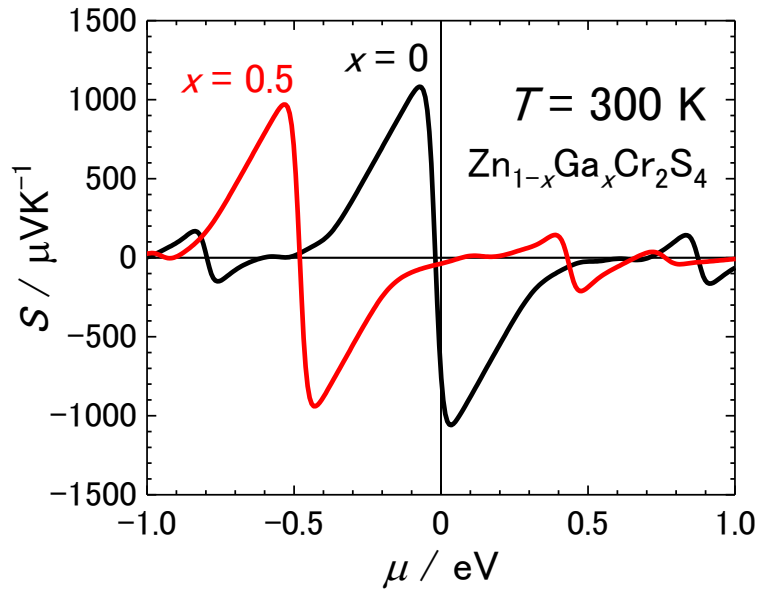


Fig. 66 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0, 0.5$) の S の μ 依存性

Figure 67 にリジッドバンド的に電子ドーピングした ZnCr_2S_4 の熱電能 S の計算値の温度依存性について示す。温度依存性を計算するにあたりフェルミ分布と μ の温度依存性を考慮した。 ZnCr_2S_4 にリジッドバンド的に電子ドーピングすると S の絶対値と温度係数が減少する傾向を得た。これは、実験における Zn サイトを Ga で置換した試料の S - T の傾向と一致する。これは実験で作製した Zn サイトを Ga で置換した試料では電子ドーピングが生じていることを示している。300 K 以下の低温域ではほぼ S の計算値は実験値を定量的に再現した。300 K 以上の高温域では全体に過小評価する傾向が見られた。これは、高温になるに従ってフェルミ分布の分散が大きくなり、式(20)の積分するエネルギー領域が広くなることで緩和時間の温度依存性・エネルギー依存性が顕著になり、緩和時間近似が成り立たなくなったためと考えられる。

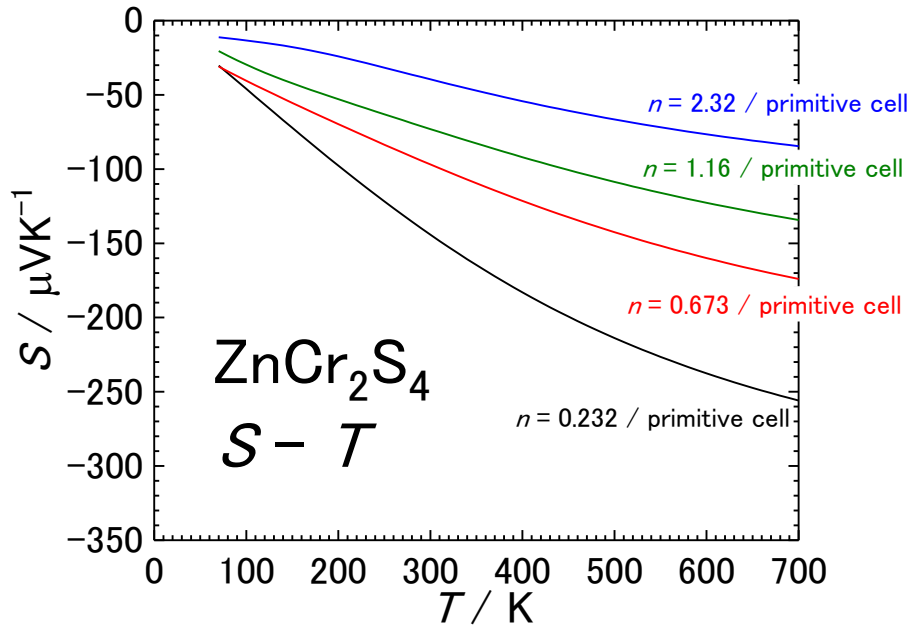


Fig. 67 リジッドバンド的に電子ドーピングした ZnCr_2S_4 の熱電能 S の温度依存性

Figure 68 に $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0, 0.50$) の電子構造のみで決まる最大の無次元性能指数 $Z_{\text{el}}T$ ($= \sigma S^2 / \kappa_{\text{el}}$) の μ 依存性を示す. $x = 0$ では, μ は $Z_{\text{el}}T$ の谷間に位置しており, $Z_{\text{el}}T$ は n 型で最大約 40, p 型で最大約 65 と大きな値を示す. $x = 0.5$ では, μ に対する $Z_{\text{el}}T$ の形状は変わらず, $x = 0$ と比べ μ は谷間から右側の山の裾野までシフトする. これは $0 < x < 0.5$ の間で x の値を最適化することで, $Z_{\text{el}}T$ の極大値に μ をシフトさせることが可能であることを示している.

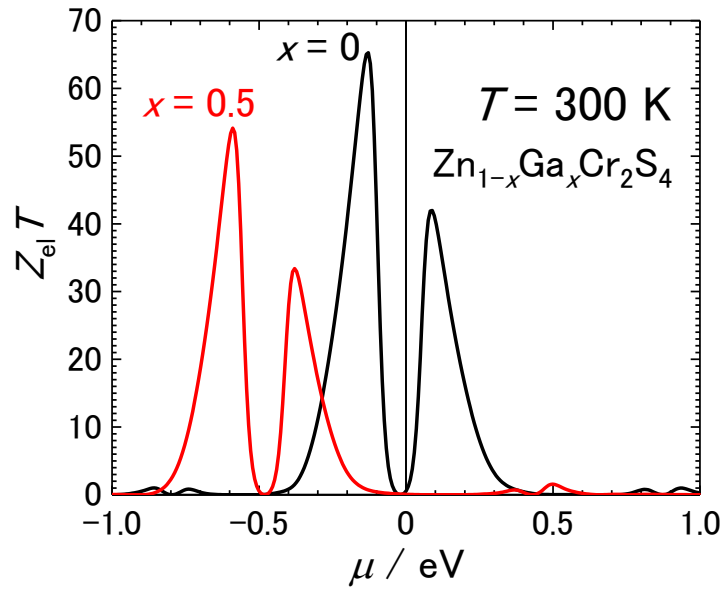


Fig. 68 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0, 0.5$) の $Z_{\text{el}}T$ の μ 依存性

Figure 69 に $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の 400°C における実験値の ZT と ZnCr_2S_4 にリジッドバンド的に電子をドーピングした ZT_{DFT} の x 依存性を示す. ZT_{DFT} は電子の緩和時間 τ_{el} は 5.0×10^{-15} sec. とし, 格子熱伝導率 κ_{lat} は $1 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ の定数として固定した. 計算上 Zn サイトを Ga で置換することで μ が高エネルギー側に電子 2 個分シフトしたため, Zn をひとつ Ga で置換することで電子数が 2 個増えると仮定した. 実験値の ZT は熱伝導率 κ は 340 K の PPMS-TTO の測定値を用いた.

得られた ZT の x 依存性は実験と計算で定性的に傾向が一致した. 絶対値が一致しなかったのは, 計算で想定した τ_{el} が実際の緩和時間より長かったためと考えられる. 緩和時間が小さい理由としては, 試料が多結晶であるために粒界や介在物の影響を受けて τ_{el} が減少した可能性が考えられる. より高性能化を行うためには ZnCr_2S_4 の単結晶を作製する必要があると考えられる.

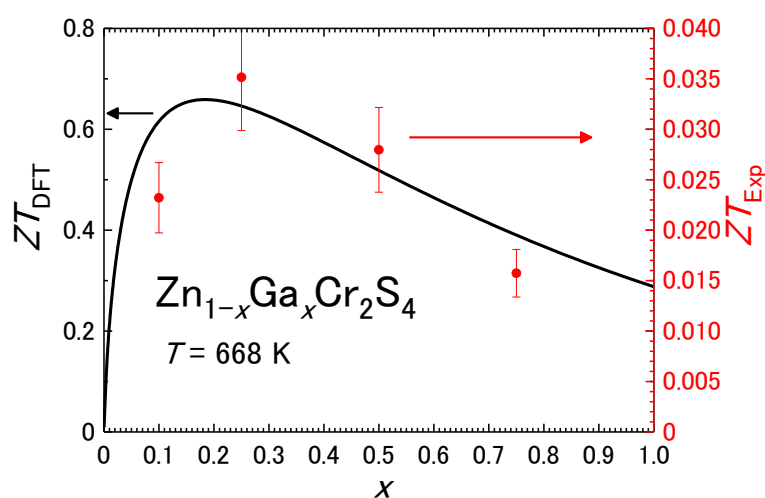


Fig. 69 400°C における $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ の ZT の実験値と計算値の x 依存性

5.8 まとめ

ワイドギャップ硫化物スピネル ZnCr_2S_4 および Zn サイトを Ga で置換した試料について, 実験と第一原理電子状態計算を用いて以下のことを明らかにした.

- ZnCr_2S_4 および Zn サイトを Ga で置換した $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0.10, 0.25, 0.50$)の単相試料の合成に成功した
- ZnCr_2S_4 は絶縁体的であり, Zn サイトを Ga で置換すると電子ドーピングが生じ半導体的になる n 型硫化物熱電材料であることを明らかにした
- 電子輸送計算より Ga の最適置換量を見積もり材料設計の指針を確立し, ZT を向上させることに成功した

6 章 809 種類の硫化物の電子輸送計算

6.1 OpenMX と BoltzTraP を用いた電子輸送計算の計算スキーム

高効率に高性能熱電材料を探索するにはより多くの材料についての電子輸送特性を計算することが必要である。本研究では、OpenMX+BoltzTraP による電子輸送計算のインターフェイスプログラムを開発したことで、OpenMX で求めた電子状態をもとに電子輸送特性($\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$, S , $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1}$)を計算することが可能となった。Figure 70 に OpenMX と BoltzTraP を用いた電子輸送計算の計算スキームの概要を示す。

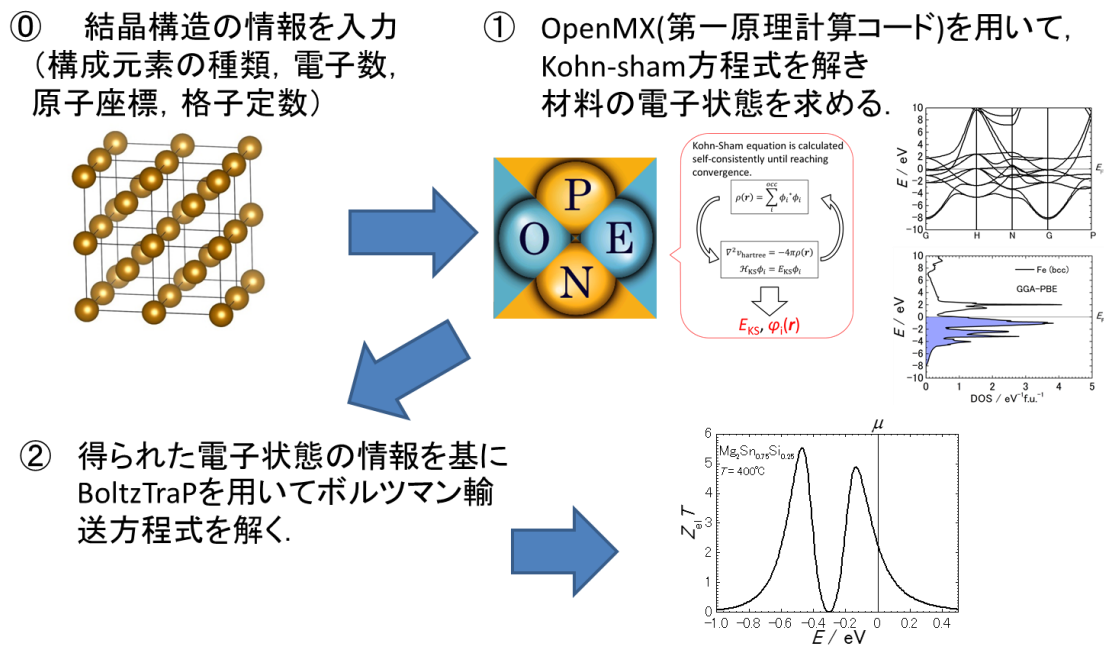


Fig. 70 OpenMX と BoltzTraP を用いた電子輸送計算の計算スキームの概要

結晶構造の情報(.cif ファイル)は Material project^[52]より取得し、OpenMX を用いて結晶構造の構造最適化を行った後、第一原理電子状態計算により E - k 関係と電子状態密度を得た。得られた E - k 関係をもとに BoltzTraP を用いて緩和時間近似の範囲で電子輸送計算を行い、化学ポテンシャル μ における電子輸送特性を集計した。構造最適化には準ニュートン法を用い、格子定数・原子座標・格子ベクトルの角度を全て同時に最適化した。OpenMX ではスピン-軌道相互作用と構造最適化の計算を同時に行うことができないため、構造最適化を行ったのち、得られた結晶構造を用いてスピン軌道相互作用を考慮に入れて再計算した。フェルミ分布の温度は 300 K に設定した。Kgrid のメッシュ幅は約 $0.050 \text{ bohr}^{-1} / \text{mesh}$ に設定した。(メッシュ数は整数値なので厳密にメッシュ幅を統一することはできない。) 平面波のエネルギーは 500 Ryd に設定した。また、化学両論組成のものだけでなく、等価なサイトを一つ異種元素で置換した硫化物についても計算を行った。第一原理電子状態計算の際に用いた擬原子基底関数の一覧を Table 10 に示す。擬原子基底関数は OpenMX の単体元素のバルクについての EvsCell volume のベンチマーク計算において用いら

れたものを参照した.^[53] ベンチマーク計算では比較的軽い基底のセットと重い基底のセットで実施されているが, 本研究では基底の過完備による overcompleteness が生じるのを防ぐため, 比較的軽い基底のセットを参照した.

元素	擬原子基底関数
Al	Al7.0-s3p3d2
Si	Si7.0-s2p2d1
P	P7.0-s3p3d2f1
S	S7.0-s3p3d2f1
Ti	Ti7.0-s3p3d2
V	V6.0-s3p3d2
Cr	Cr6.0-s3p3d2
Mn	Mn6.0-s3p3d3
Fe	Fe6.0S-s2p2d1
Co	Co6.0S-s2p3d2f1
Ni	Ni6.0S-s3p3d2f1
Cu	Cu6.0S-s2p2d2
Zn	Zn6.0S-s2p2d2
Ga	Ga7.0-s2p2d2
Ge	Ge7.0-s3p3d3f2
Zr	Zr7.0-s3p2d2
Nb	Nb7.0-s3p2d2
Mo	Mo7.0-s3p2d2f1
Sn	Sn7.0-s2p2d3f1
Ta	Ta7.0-s3p2d2f1
W	W7.0-s3p2d2f1

Table 10 OpenMX と BoltzTraP を用いた電子輸送計算で用いた基底関数

6.2 電子輸送計算

得られた $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$, S , $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1}$ をもとにローレンツ数 L , 出力因子 $PF (= \sigma S^2)$, 電子構造で決まる最大の無次元性能指数 $Z_{\text{el}}T$, および無次元性能指数 ZT を計算した. PF と ZT の計算の際には τ_{el} と κ_{lat} はエネルギー・温度に依存せず, $\tau_{\text{el}} = 5 \times 10^{-15} \text{sec.}$, $\kappa_{\text{lat}} = 1 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ と仮定した.

$$Z_{\text{el}}T = \frac{S^2\sigma}{\kappa_{\text{el}}}T, \quad ZT = \frac{S^2\sigma}{\kappa_{\text{el}}}T \cdot \frac{1}{1 + \frac{\kappa_{\text{lat}}}{\kappa_{\text{el}}}} = Z_{\text{el}}T \cdot \frac{1}{1 + \frac{\kappa_{\text{lat}}}{\kappa_{\text{el}}}} \quad (38)$$

$$L = \frac{\kappa_{\text{el}}}{\sigma T} \quad (39)$$

式(38)に示すように, $Z_{\text{el}}T$ はしばしば A factor と呼ばれ緩和時間近似の範疇であれば電子輸送特性のみで計算できる. ZT は式変形すると $Z_{\text{el}}T$ と $(1/(1+\kappa_{\text{lat}}/\kappa_{\text{el}}))$ の積で表すことができ, $(1/(1+\kappa_{\text{lat}}/\kappa_{\text{el}}))$ はしばしば B factor と呼ばれ数学的に 1 を超えない. 以上から高い ZT を示す材料は高い $Z_{\text{el}}T$ と 1 に近い B factor を兼ね備えた材料に他ならない.

電子輸送計算では温度は $T = 673 \text{ K}$ (約 400°C) に設定した. これは実験における高温測定において硫黄 S が蒸発しないと考えられる最高温度である. BoltzTraP には固有値数をフーリエ補完によって増やすことが可能であり, 本研究ではフーリエ補完係数を 10 に設定することによって k 点数を 10 倍に増やした. (ここでのフーリエ補完係数は直接 k 点数と比例するように BoltzTraP 内で調整されている.)

6.3 評価関数

候補となる熱電材料をスクリーニングするのに用いる評価関数として $Z_{\text{el}}T (= \text{A factor})$, B factor, ZT が特に重要である.

式(38)からわかるように $Z_{\text{el}}T$ は電子構造で決まる最大の無次元性能指数であり, $Z_{\text{el}}T$ が大きければ大きいほど有望な熱電材料である可能性が高い. しかし, $Z_{\text{el}}T$ は熱電能 S のバンドギャップ E_g 依存性を反映するため, Fig. 71 に示すように E_g の大きくなるほど $Z_{\text{el}}T$ のピークが増大する. そのため巨大な $Z_{\text{el}}T$ を示すからといって必ずしも良い熱電材料というわけではなく, 単なるギャップの広い材料である可能性もある. 一方, B factor は数学的に 1 以上にならないため 1 に近ければ近いほど良い熱電材料であることを示しているが電子状態計算の場合は格子熱伝導率・電子の緩和時間を一定として取り扱わざるを得ないため, 定量性に欠ける. また, いくら B factor が 1 に近くても $Z_{\text{el}}T$ が小さい場合には ZT は小さくなってしまいうという欠点が存在する.

本研究では上記を踏まえ, 最も評価関数として適しているものとして, $ZT (= Z_{\text{el}}T \times \text{B factor})$ を採用した. ただし格子熱伝導率を $1 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ ・電子の緩和時間 $5.0 \times 10^{-15} \text{ sec.}$ で一定として取り扱っている. ZT は Fig. 72 に示すように E_g がフェルミ分布の分散に比べて十分に広い場合には E_g に依存しない. 以降, 上記の条件に従って計算された ZT は評価関数 ZT_{DFT} と呼ぶことにする.

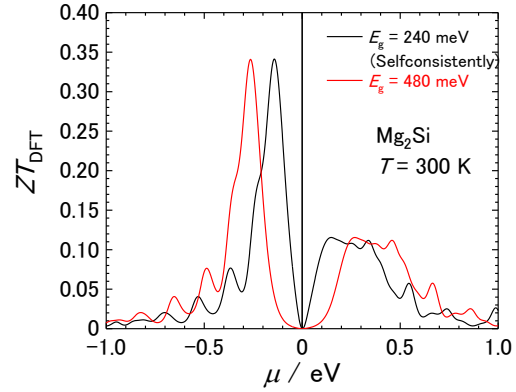
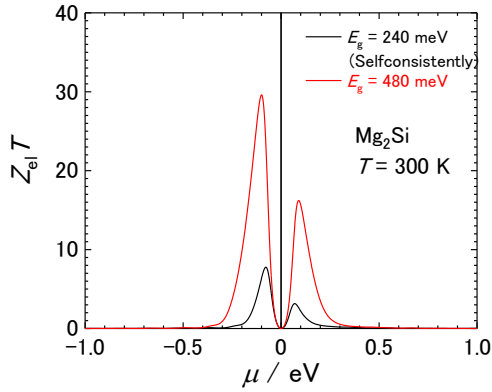


Fig. 71 $Z_{\text{el}}T$ の μ 依存性 ($E_g = 240, 480$ meV) Fig. 72 ZT_{DFT} の μ 依存性 ($E_g = 240, 480$ meV)

6.4 スクリーニングの妥当性

本研究で用いた評価関数 ZT_{DFT} は格子熱伝導率を $1 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ ・電子の緩和時間 $5.0 \times 10^{-15} \text{ sec}$. で一定とする大胆な近似を用いている. そのため, 材料のスクリーニングにおいて実際に高性能熱電材料を探索するうえで評価関数 ZT がどこまで材料のスクリーニングが有効であるか検証する必要がある.

本研究では, 高性能熱電材料として知られている Bi_2Te_3 ^[54], PbTe ^[55], SnSe ^[56], $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (テトラヘドライト)^[7], $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$ (コルーサイト)^[8]および本研究であまり高い ZT を示さないことが明らかとなった NiSbS , V_4GeS_8 について本研究の評価関数 ZT_{DFT} を用いて電子輸送特性の評価を行った.

Figure 73, 74 に Bi_2Te_3 (実験値 $E_g = 0.15 \text{ eV}$, 計算値 $E_g = 0.098 \text{ eV}$)^[57]の電子輸送計算の結果を示す. 実験値($\sim 0.9 - 1$)と比較するとやや過小評価ではあるが, 性能の高い a, b 軸方向の ZT_{DFT} は 300 K で 0.33 程度とオーダーは一致する. フェルミ分布の分散がバンドギャップと同程度の狭ギャップ半導体の場合, DFT による E_g の過小評価が S の過小評価につながり, 実験の E_g を用いた場合と比べ ZT_{DFT} はかなり過小評価すると予想されたが, 結果として 3% 程度過小評価する程度であった. よって, $E_g \sim 100 \text{ meV}$ 狭ギャップ半導体であっても ZT_{DFT} はそれほど E_g の影響を受けないことが分かった.

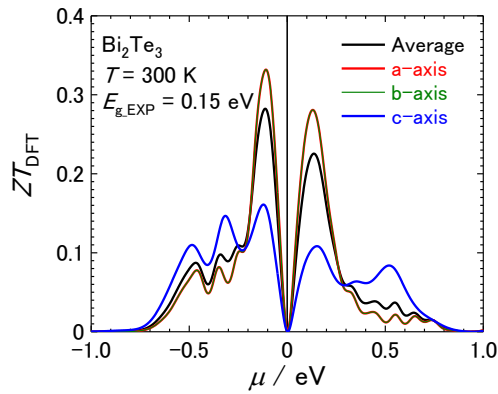


Fig. 73 実験値 $E_g = 0.15 \text{ eV}$ を用いた Bi_2Te_3 の ZT の μ 依存性

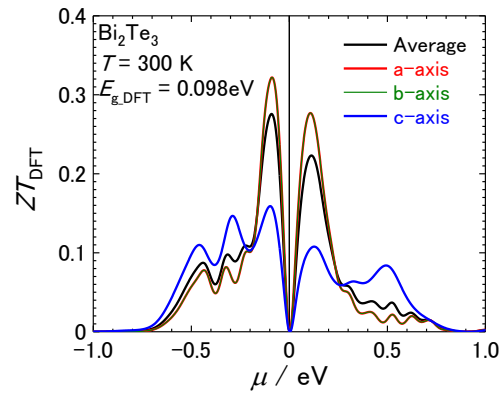


Fig. 74 DFT 計算の $E_g = 0.098 \text{ eV}$ を用いた Bi_2Te_3 の ZT の μ 依存性

Figure 74 に PbTe の電子輸送特性を示す. PbTe の ZT は μ 近傍に極大値を持ち $T = 673$ K で 1.6 に達する(p 型). これは報告されている PbTe の実験値^[58]と一致する.

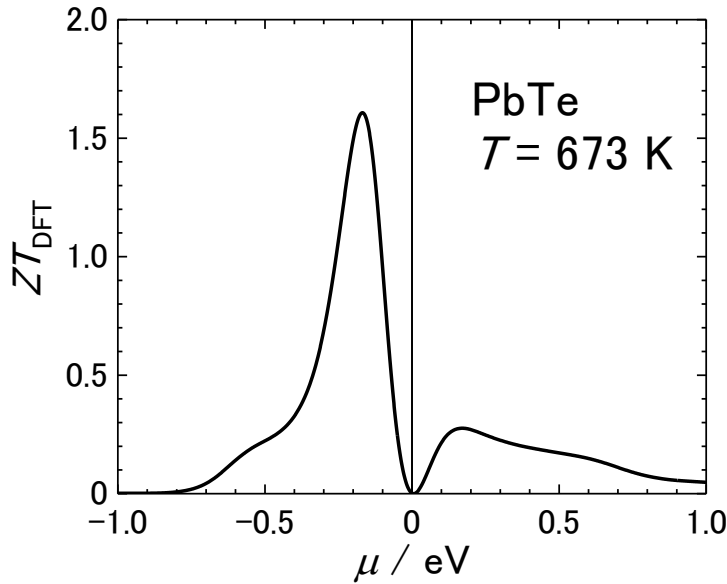


Fig. 74 PbTe の ZT の μ 依存性

Figure 75, 76 に $T = 673$ K における SnSe(*Pnma*)の ZT_{DFT} の μ 依存性を示す. SnSe は低温相 (*Pnma*, ~ 800 K)ではそれほど ZT は高くないが, それでも $T = 673$ K でおおよそ $ZT = 0.5$ (p 型, b 軸) に達する. 評価関数 ZT_{DFT} では p 型で最大 1 程度の値でありオーダーは概ね合う.^[59]

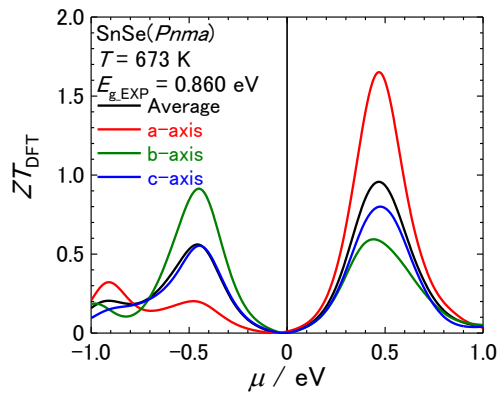


Fig. 75 実験値 $E_g = 0.860$ eV を用いた SnSe(*Pnma*)の ZT_{DFT} の μ 依存性

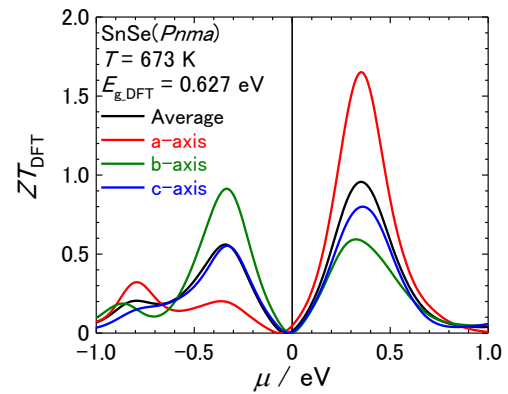


Fig. 76 計算値 $E_g = 0.627$ eV を用いた SnSe(*Pnma*)の ZT_{DFT} の μ 依存性

Figure 77 に $T = 923$ K における $\text{SnSe}(Cmcm)$ の ZT_{DFT} の μ 依存性を示す. の最大値は結晶軸によって異なるが, 平均値は p, n 型ともに 1.0 - 1.5 のピークを持つ. これは報告されている実験値^[59]と概ね一致する.

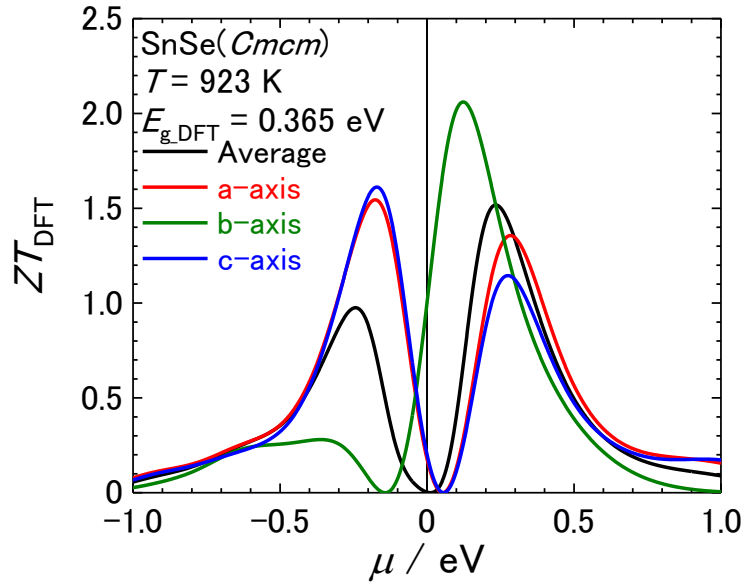


Fig. 77 計算値 $E_g = 0.365$ eV を用いた $\text{SnSe}(Cmcm)$ の ZT_{DFT} の μ 依存性

Figure 78 にテトラヘドライト $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ の ZT_{DFT} の μ 依存性を示す. $T = 673$ K において ZT_{DFT} は最大で約 0.7 程度である. これは実験値と一致する.^[7]

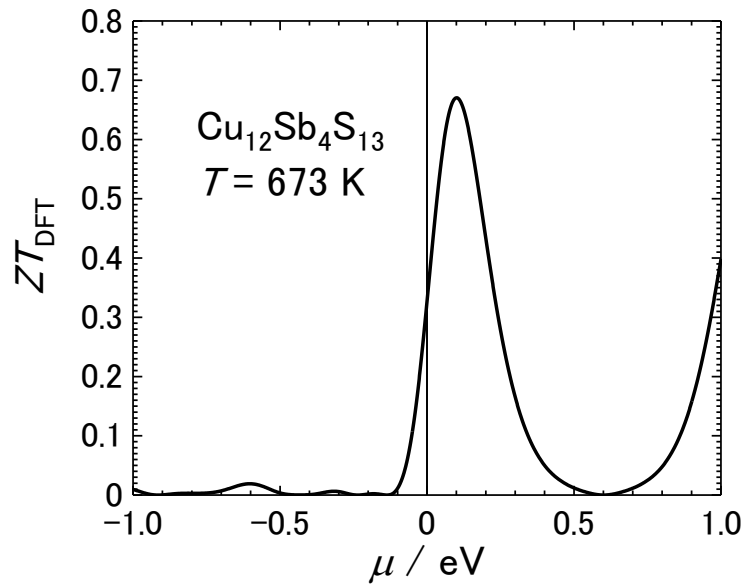


Fig. 78 $T = 673$ K における $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ の ZT_{DFT} の μ 依存性

Figure 79 に $T = 673$ K におけるコラーサイト $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$ の ZT_{DFT} の μ 依存性を示す. ZT_{DFT} は最大で約 0.8 であり, これは実験値とよく一致する.[8]

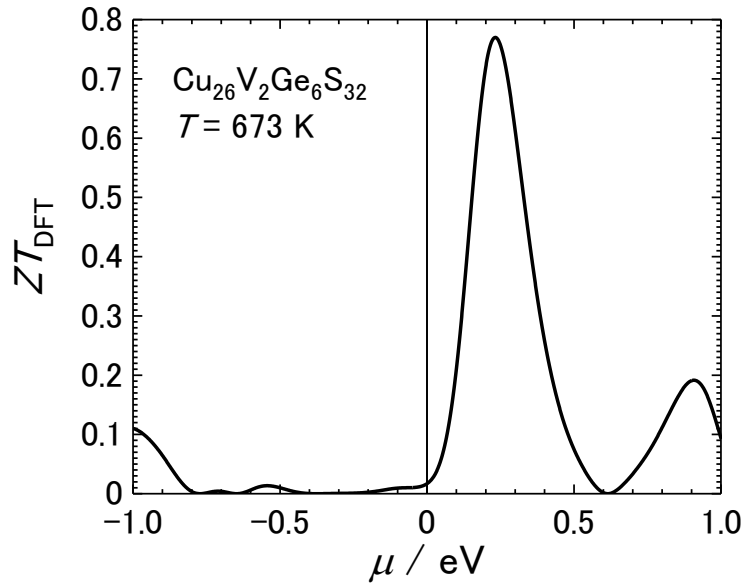


Fig. 79 $T = 673$ K におけるコラーサイト $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$ の ZT_{DFT} の μ 依存性

Figure 80, 81 に本研究にて世界で初めて実験値の ZT を明らかにした NiSbS , V_4GeS_8 の ZT_{DFT} の μ 依存性を示す. NiSbS は μ 近傍で ZT_{DFT} は 0.01 程度であり低い ZT の実験値定性的に再現する. 一方で V_4GeS_8 は μ 近傍で 0.2-0.25 と比較的高い ZT_{DFT} を示し, 実験値と一致しなかった.

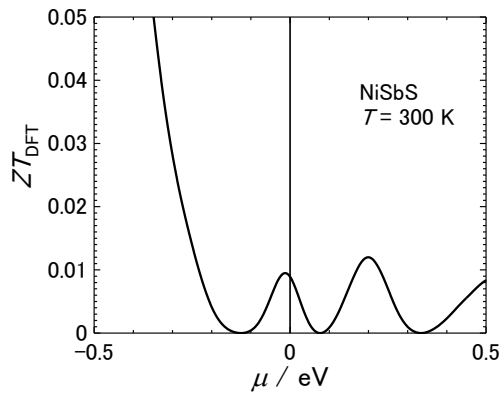


Fig. 80 NiSbS の ZT_{DFT} の μ 依存性

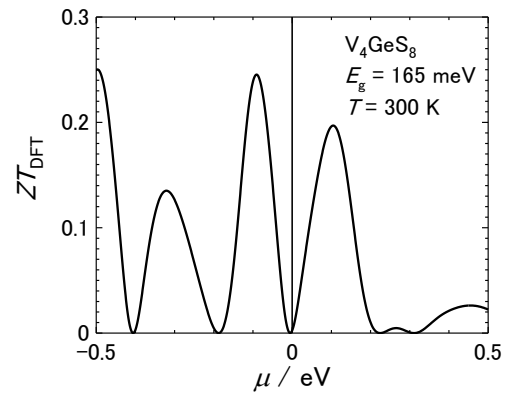


Fig. 81 V_4GeS_8 の ZT_{DFT} の μ 依存性

評価関数 ZT_{DFT} は高性能熱電材料 Bi_2Te_3 , PbTe , SnSe , $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$ に対し 0.3-2 程度の高い値を示し, 本研究の実験で良い性能を示さなかった NiSbS では 0.01 以下の低い値を示し, 高性能熱電材料をスクリーニングするうえで有効である. ただし, V_4GeS_8 , ZnCr_2S_4 のように ZT_{DFT} ではハイスコアであっても, 実際に ZT が低いものがある.

6.5 各電子輸送特性の相関

Table 11 に各パラメータの相関関係をまとめたものを示す. n_{atom} は基本単位胞に含まれる原子数, $V_{\text{p.c}}$ は基本単位胞の体積, M は $T = 0 \text{ K}$ 基本単位胞の total spin moment である.

	S	$\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$	$\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1}$	PF	$Z_{\text{el}}T$	B factor	L	n_{atom}	$V_{\text{p.c}}$	$V_{\text{p.c}}/$ n_{atom}	M	ZT
S		○	○	○	○	○	○	△	△	×	○	○
$\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$				?	○	○		○	○	○	?	○
$\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1}$				○	○			○	○	○	?	○
PF						○	○	○	△	?	?	
$Z_{\text{el}}T$						○	○			?	?	○
B factor							○	×	△	×	△	○
L								×	△	×	○	○
n_{atom}												?
$V_{\text{p.c}}$												
$V_{\text{p.c}}/$ n_{atom}												
M												
ZT												

Table 11 各電子輸送特性の相関関係

Figure 82 に $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$ の S の依存性を示す. $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$ は S の小さい原点付近では大きな値を取り, S の増大に伴い減少する. これはキャリア密度の減少に伴い $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$ が減少し, S が増大するという自由電子モデルと定性的に一致する.

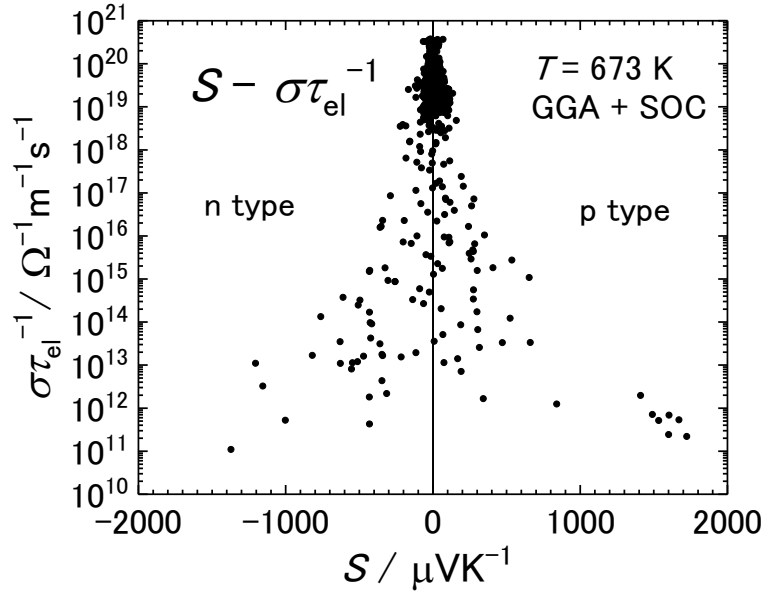


Fig. 82 $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$ の S の依存性

Figure 83 に $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1}$ の S の依存性を示す. S の絶対値の増大に伴い $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1}$ は減少する.

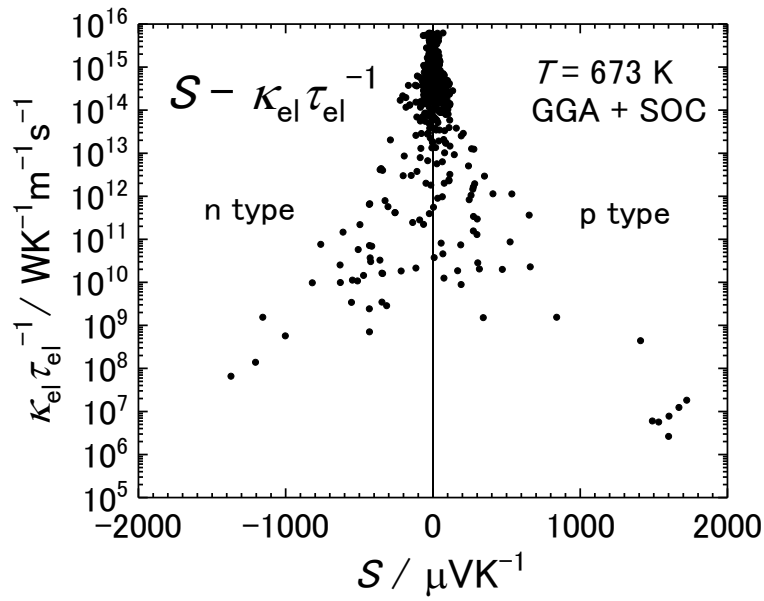


Fig. 83 $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1}$ の S の依存性

Figure 84 に $Z_{el}T$ の S 依存性を示す. S の絶対値の増大に伴い $Z_{el}T$ は増大する. 分布が明らかに偏っており, $1000 \mu\text{VK}^{-1}$ 程度まで $Z_{el}T$ が増大しそれ以上で飽和し始める群, $200 \mu\text{VK}^{-1}$ 程度で飽和し始める群の二つが見られる.

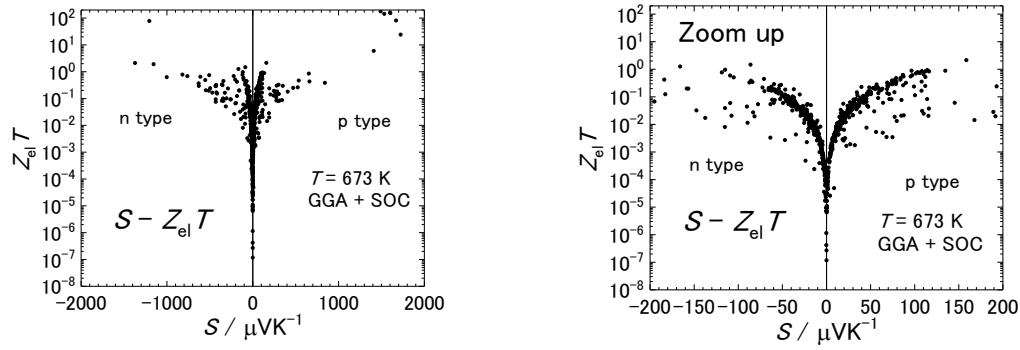


Fig. 84 $Z_{el}T$ の S 依存性

Figure 85 に B factor の S 依存性を示す. B factor は S が小さいほど大きい. およそ $\pm 200 \mu\text{VK}^{-1}$ 程度までは B factor はそれほど変化しないが, 絶対値がそれ以上大きくなると急激に減少する.

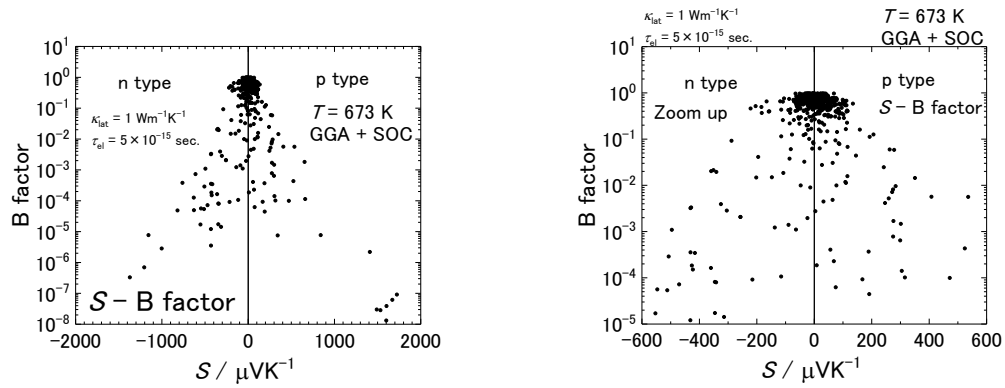


Fig. 85 B factor の S 依存性

Figure 86 にローレンツ数 L の S の依存性を示す. 両者には相関がみられ, L が $2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \text{ K}^{-2}$ 付近では S はほとんどの場合は $\pm 200 \mu \text{VK}^{-1}$ である. S の増大に伴い L は増大し, S の絶対値が $200 \mu \text{VK}^{-1}$ 以上の領域では L は 10^{-7} - $10^{-6} \text{ V}^2 \text{ K}^{-2}$ オーダーとなるものが多い.

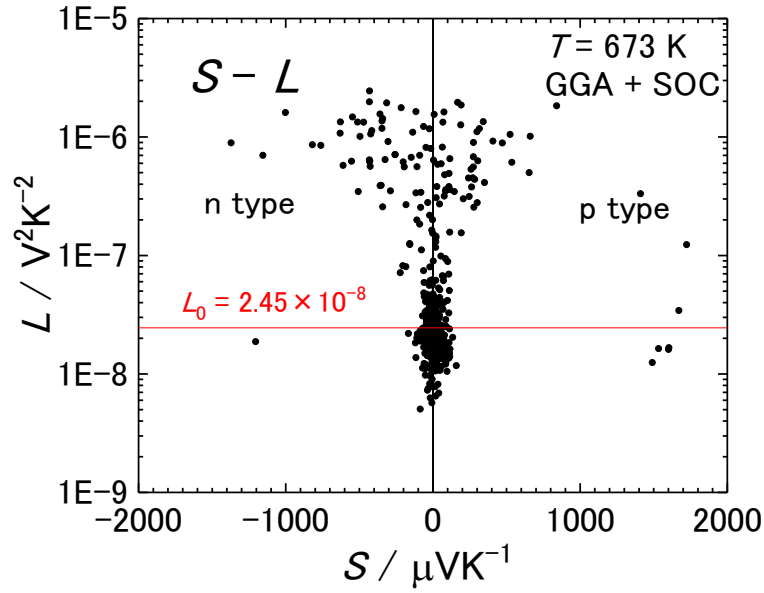


Fig. 86 L の S 依存性

Figure 87 に単位胞あたりの原子数 n_{atom} に対する S の依存性を示す. 両者に明らかな相関は見られない. S の絶対値が $1000 \mu \text{VK}^{-1}$ を超えるものはほとんどが $n_{\text{atom}} < 15$ の系であった.

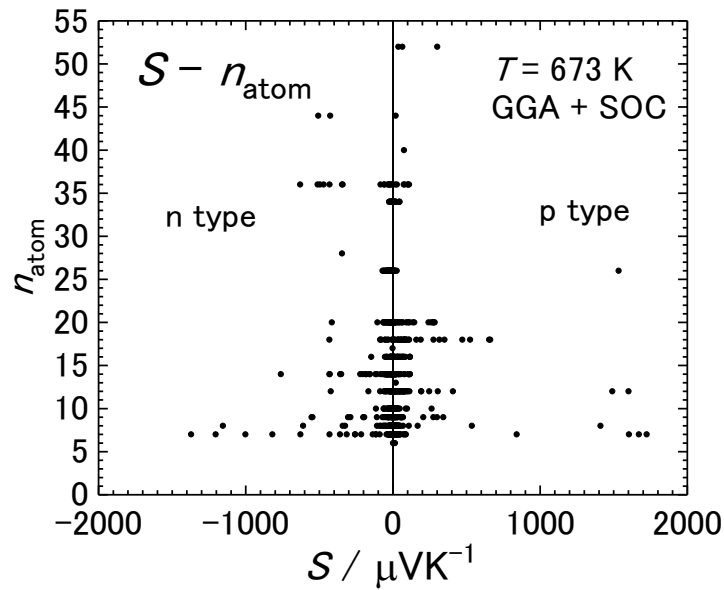


Fig. 87 単位胞あたりの原子数 n_{atom} に対する S の依存性

Figure 88 に単位胞の体積 $V_{\text{p.c.}}$ に対する S の依存性を示す. 両者に明らかな相関は見られなかった. S の絶対値が $1000 \mu\text{VK}^{-1}$ を超える系のほとんどが $V_{\text{p.c.}} < 3000 \text{ bohr}^3$ であった.

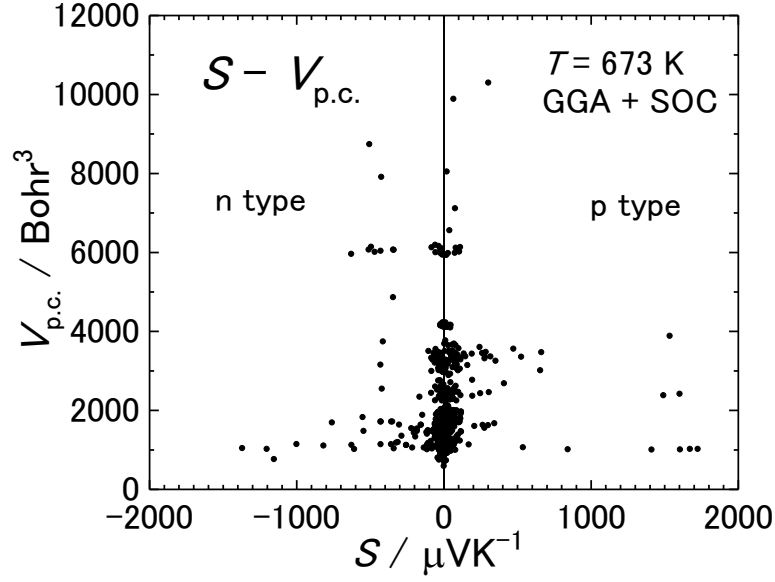


Fig. 88 単位胞の体積 $V_{\text{p.c.}}$ に対する S の依存性

Figure 89 原子一個当たりが占める体積 $V_{\text{p.c.}} n_{\text{atom}}^{-1}$ の S の依存性を示す. 両者に明らかな相関は見られなかった.

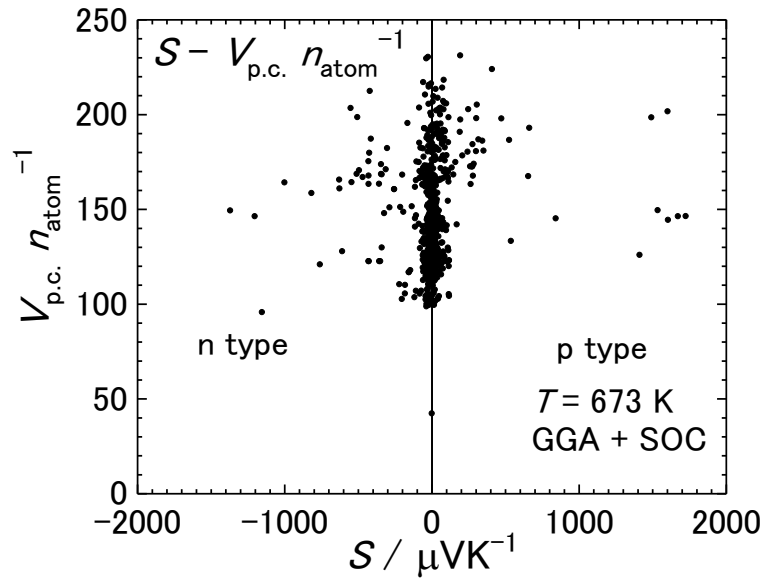


Fig. 89 原子一個当たりが占める体積 $V_{\text{p.c.}} n_{\text{atom}}^{-1}$ の S の依存性

Figure 90 にスピン磁気モーメント M に対する S の依存性を示す. 両者には明らかな相関がみられ, M が大きい系は S が小さいものが多かった. S はアップスピンバンドとダウンスピンバンドの重み付き平均で効いてくるので, スピン分極の大きい系は DOS の分散が大きく S が小さくなると考えられる.

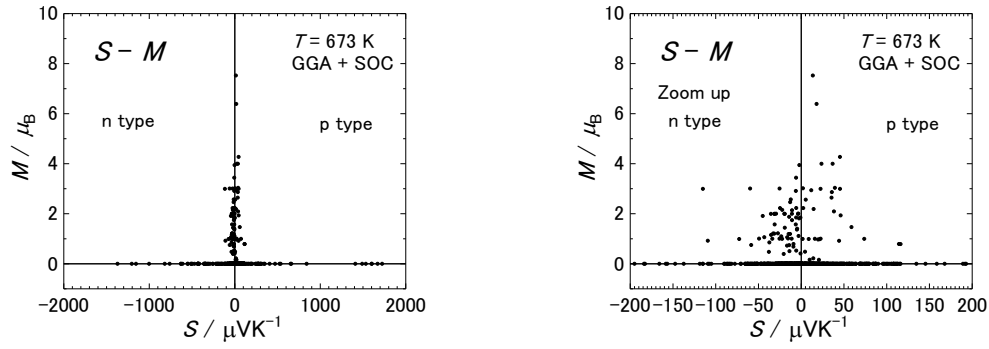


Fig. 90 スピン磁気モーメント M に対する S の依存性

Figure 91 に ZT の S 依存性について示す両者には明らかな相関がみられた. ZT は S の絶対値の増大に伴い増大し, およそ $140 - 170 \mu\text{VK}^{-1}$ 程度でピークを持つ. これは ZT が最大となる S が $140 - 170 \mu\text{VK}^{-1}$ 程度であることを示しており, 材料設計の一つの指針となりうると考えられる.

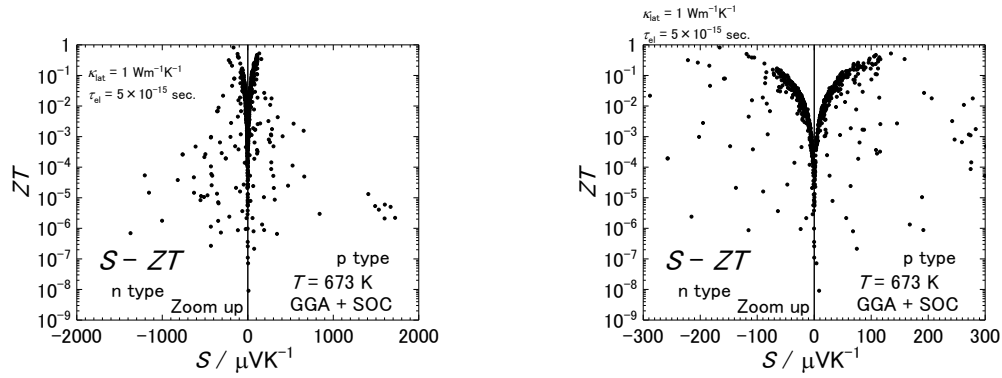


Fig. 91 ZT の S 依存性

Figure 92 に出力因子 PF の $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$ の依存性を示す. 両者には明らかな相関がみられ, $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$ の増大に伴い PF は増大する.

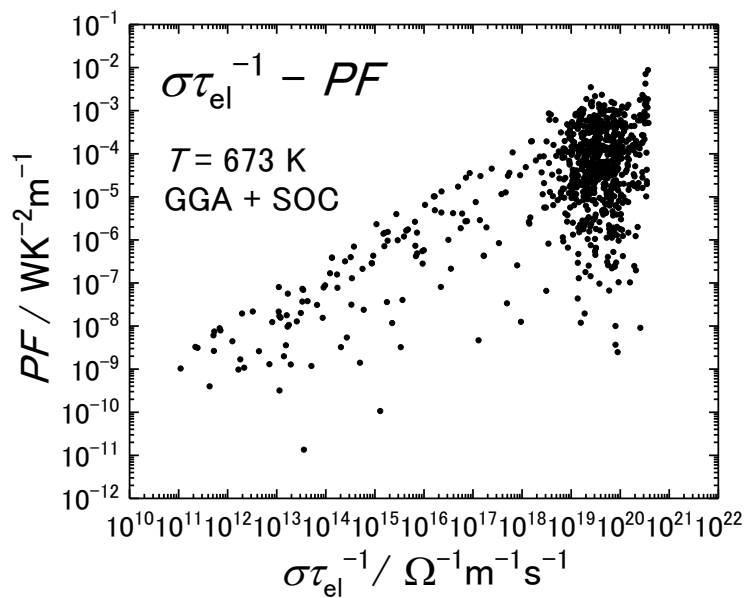


Fig. 92 PF の $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$ の依存性

Figure 93 に $Z_{\text{el}}T$ の $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$ の依存性を示す. 両者には明らかな相関がみられた. $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$ の 10^{11} - $10^{13} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$ のオーダーでは $Z_{\text{el}}T$ が 10 を超えるような系がいくつか見られた. $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$ が増大するにしたがって $Z_{\text{el}}T$ は減少し $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1} = 10^{13}$ - $10^{20} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$ の領域では最高でも $Z_{\text{el}}T = 1$ 程度となった. 多くの材料が $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1} = 10^{18}$ - $10^{21} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$ のオーダーである.

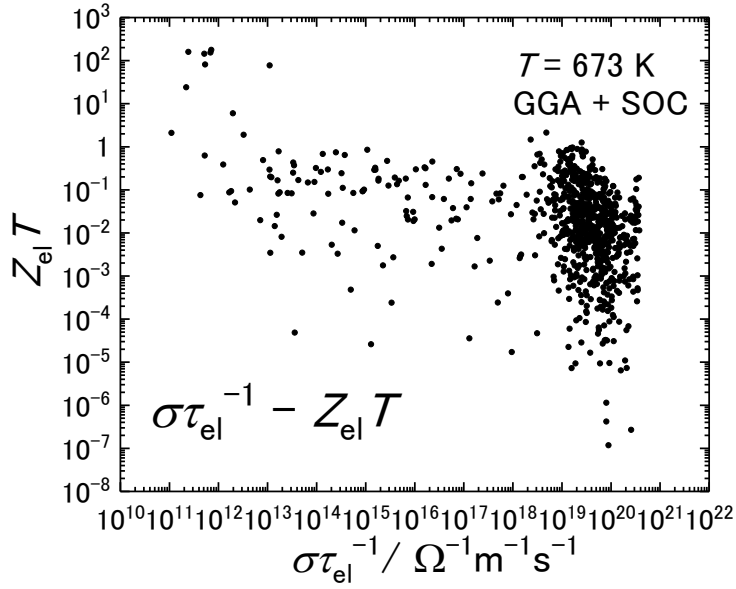


Fig. 93 $Z_{\text{el}}T$ の $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$ の依存性

Figure 94 に B factor の $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$ の依存性を示す. 両者にはヴィーデマン・フランツ則を介して相関がもともとあるのである程度傾向が出るのは当たり前であるが, 傾向から外れているものはヴィーデマン・フランツ則から外れた系である. ヴィーデマン・フランツ則から外れると, B factor が小さくなる傾向がある.

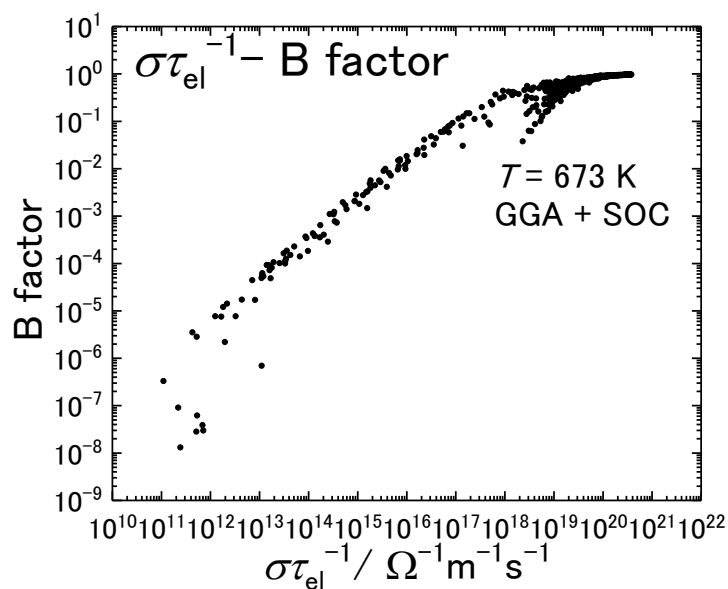


Fig. 94 B factor の $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$ の依存性

Figure 95 に n_{atom} の $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$ の依存性を示す. 両者には明らかに相関があり, n_{atom} が大きいものは $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$ は小さく, n_{atom} の増大に伴い $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$ も増大する.

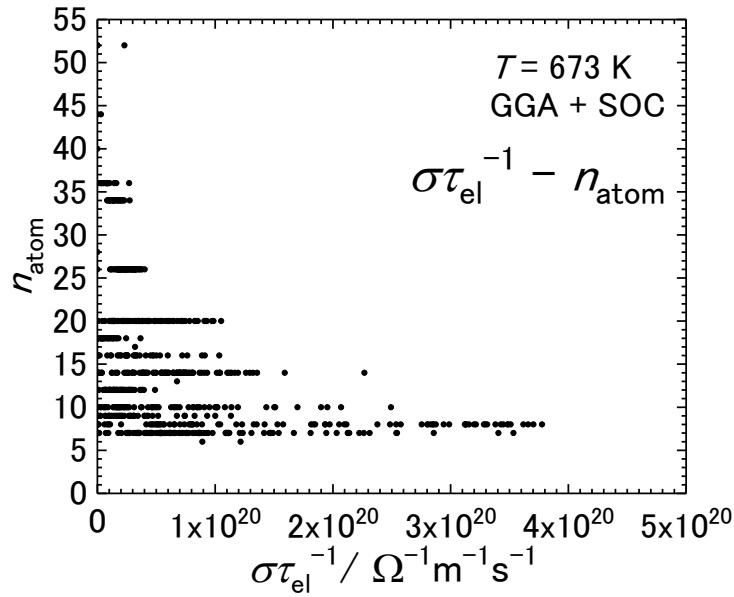


Fig. 95 n_{atom} の $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$ の依存性

Figure 96 に $V_{\text{p.c.}}$ の $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$ の依存性を示す. 両者には明らかに相関がみられる. $V_{\text{p.c.}}$ が大きいものは $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$ が小さく, $V_{\text{p.c.}}$ の減少に伴い $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$ が増大する傾向を示した.

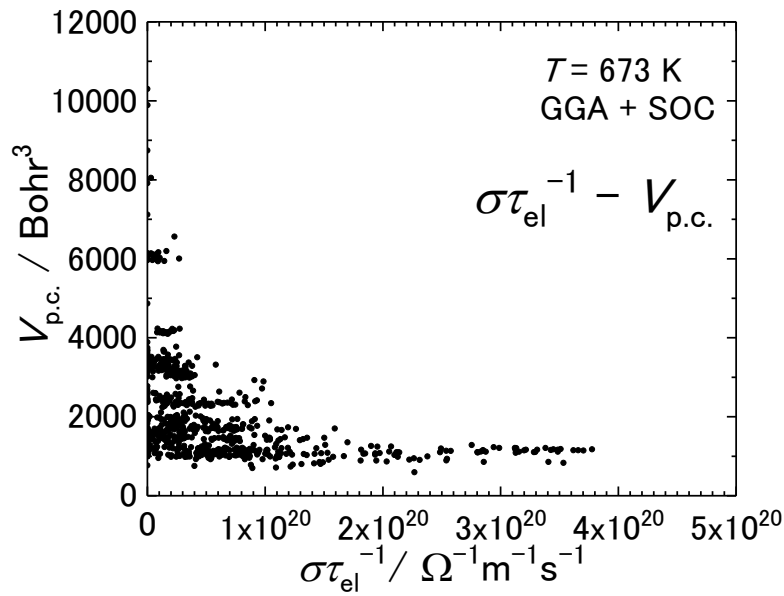


Fig. 96 $V_{\text{p.c.}}$ の $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$ の依存性

Figure 97 に原子 1 個当たりが占める体積 $V_{\text{p.c.}} n_{\text{atom}}^{-1}$ に対する $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$ の依存性を示す. 両者には明らかに相関があり, $V_{\text{p.c.}} n_{\text{atom}}^{-1} = 150 \text{ bohr}^3 \text{ atom}^{-1}$ 程度が $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$ 最も大きくなる傾向を示した.

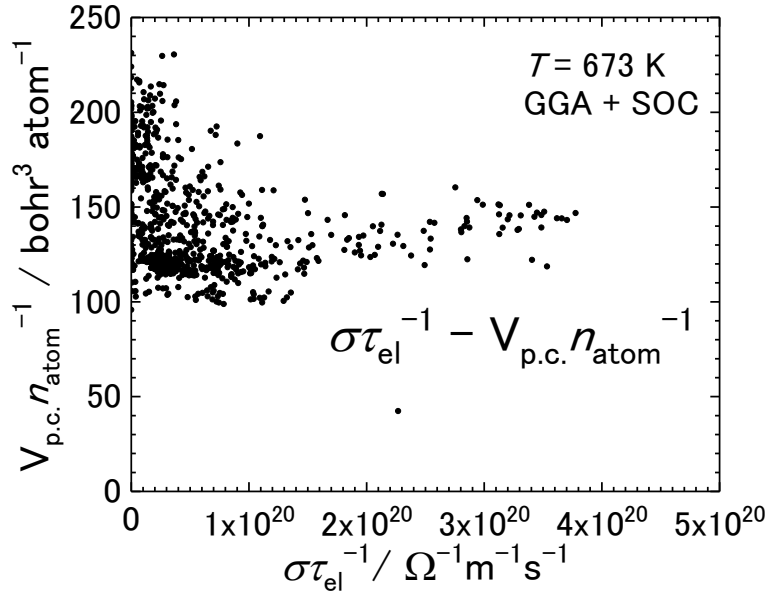


Fig. 97 原子 1 個当たりが占める体積 $V_{\text{p.c.}} n_{\text{atom}}^{-1}$ に対する $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$ の依存性

Figure 98 に PF の $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1}$ 依存性を示す. 両者には明らかな相関がみられた. $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1}$ の増大に伴い PF は増大し, およそ $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1} = 3 \times 10^{14}, 5 \times 10^{15} \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ 付近にピークを持つ.

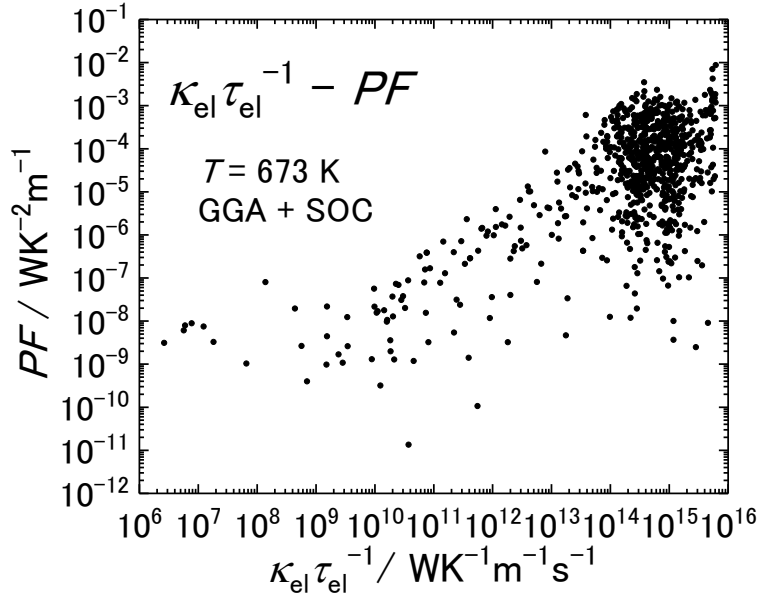


Fig. 98 PF の $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1}$ 依存性

Figure 99 に ZT の $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$ の依存性を示す. 両者には明らかな相関がみられた. $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$ の増大に伴い ZT は増大し, $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1} \sim 2 \times 10^{19} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$ でピークを持つ.

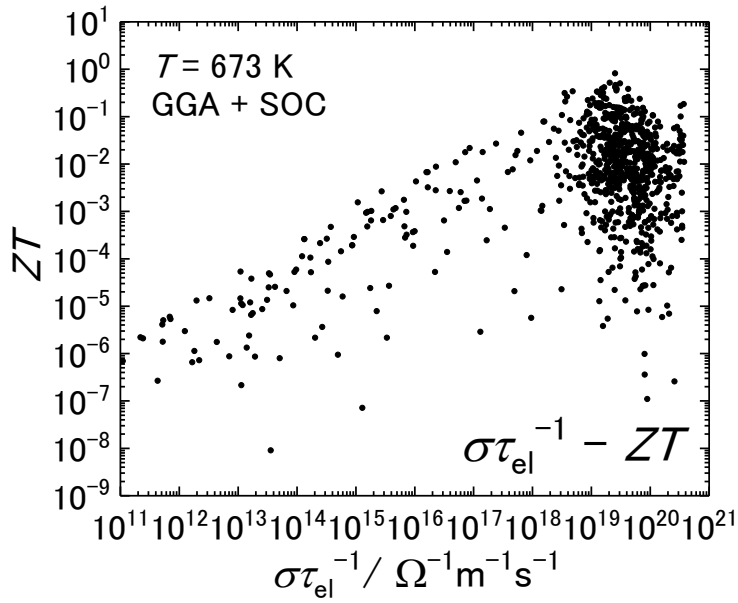


Fig. 99 ZT の $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$ の依存性

Figure 100 に $Z_{\text{el}}T$ の $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1}$ の依存性を示す. $Z_{\text{el}}T$ は $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1}$ の低いところでは 100 を超える大きな値を示すが, $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1}$ の増大に伴い減少し, $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1} \geq 10^{10} \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ では $Z_{\text{el}}T$ の最高値は 1 程度となる. $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1} \geq 3 \times 10^{14} \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ では $Z_{\text{el}}T$ はさらに減少する.

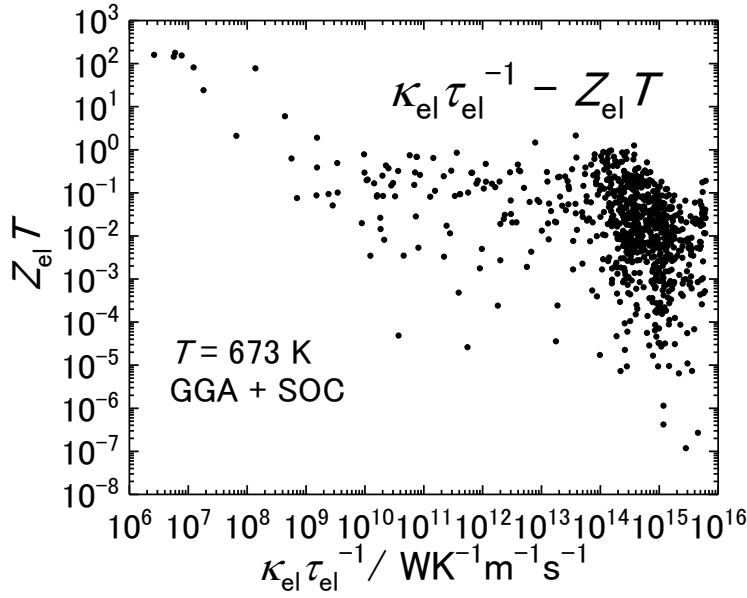


Fig. 100 $Z_{\text{el}}T$ の $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1}$ の依存性

Figure 101 に n_{atom} の $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1}$ の依存性を示す. 両者には明らかな相関がみられた. n_{atom} の大きなところでは $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1}$ は小さく, n_{atom} が大きくなるにつれて $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1}$ が増大する傾向を示した.

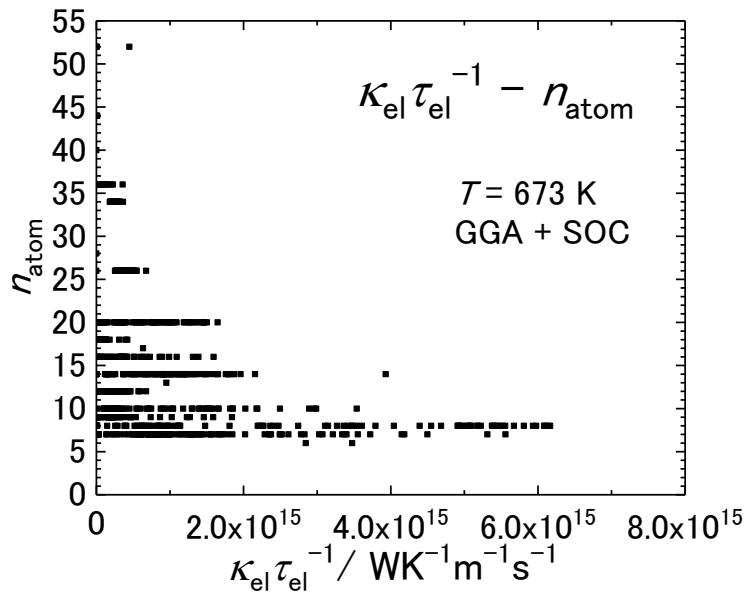


Fig. 101 n_{atom} の $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1}$ の依存性

Figure 102 に $V_{\text{p.c.}}$ の $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1}$ の依存性を示す. 両者には相関がみられた. $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1} = 10^9 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$ から $V_{\text{p.c.}}$ は増大し, およそ $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1} = 10^{12} \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$ 付近でピークを持つ傾向を示した.

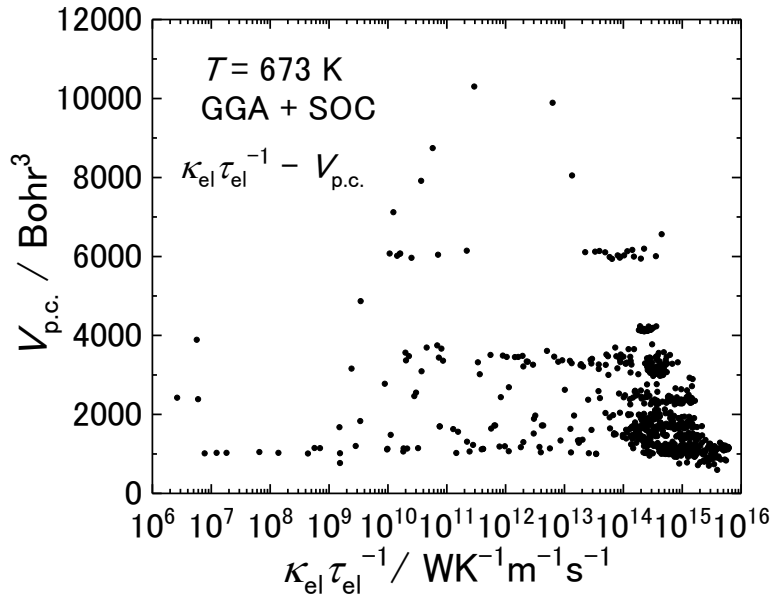


Fig. 102 $V_{\text{p.c.}}$ の $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1}$ の依存性

Figure 103 に $V_{\text{p.c.}} n_{\text{atom}}^{-1}$ に対する $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1}$ の依存性を示す. 両者には明らかな相関がみられた. $V_{\text{p.c.}} n_{\text{atom}}^{-1} = 150 \text{ bohr}^3 \text{ atom}^{-1}$ で $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1}$ は最も大きくなる傾向を示した.

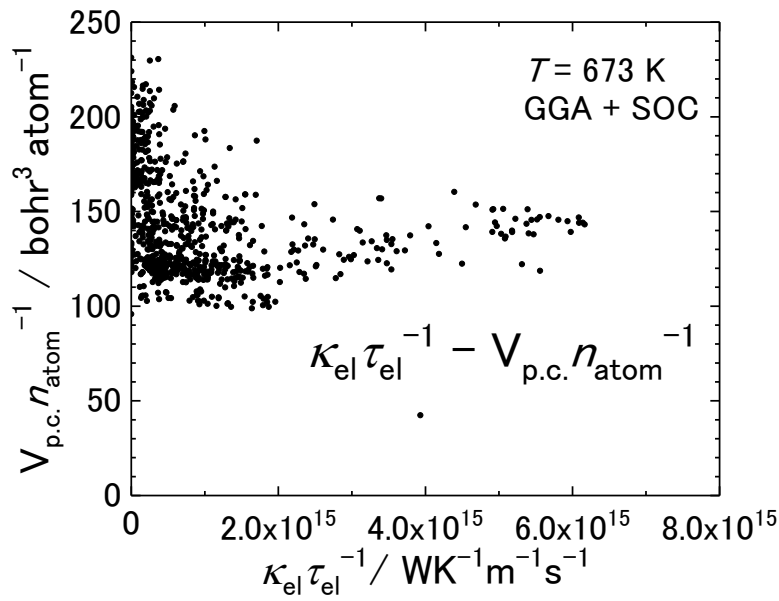


Fig. 103 $V_{\text{p.c.}} n_{\text{atom}}^{-1}$ に対する $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1}$ の依存性

Figure 104 にスピン磁気モーメント M に対する $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1}$ の依存性を示す。両者には明らかな相関は見られなかった。

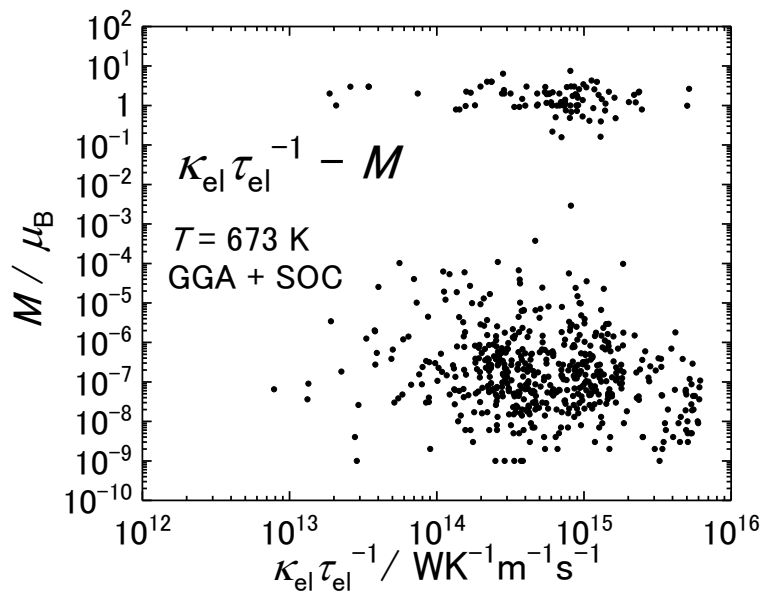


Fig. 104 スピン磁気モーメント M に対する $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1}$ の依存性

Figure 105 に ZT の $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1}$ の依存性を示す. 両者には明らかな相関がみられた. $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1} = 10^6$ - $10^9 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$ の領域ではあまり傾向が見られないが, $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1} \geq 10^9 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$ の領域では $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1}$ の増大に伴い ZT は増大し, およそ $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1} = 3 \times 10^{14} \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$ でピークを持つ傾向を示した. $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1}$ がそれ以上になると ZT は $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1}$ の増大に伴い減少する傾向を示した.

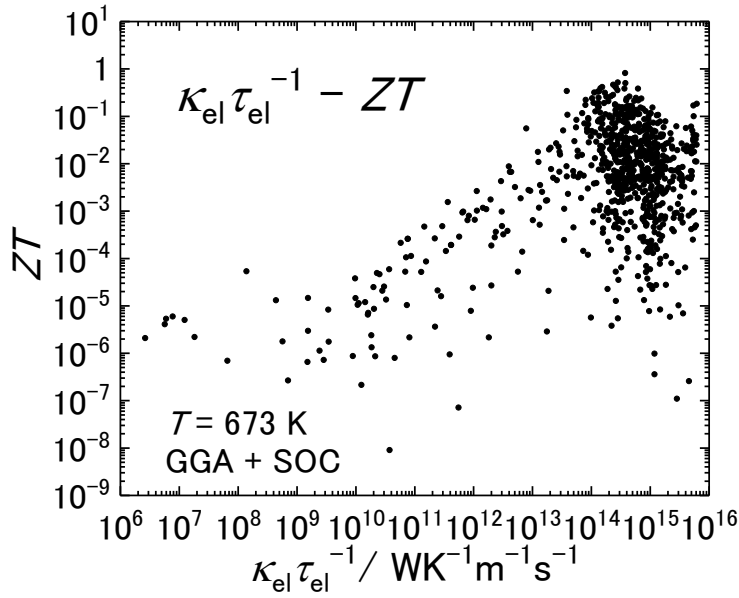


Fig. 105 ZT の $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1}$ の依存性

Figure 106 にローレンツ数 L の PF 依存性を示す。両者には明らかな相関がみられた。 PF の増大に伴い L は減少し、 PF が最も大きくなる領域では $L \sim L_0$ となる傾向を示した。これは高い PF を得る指針として $L \sim L_0$ であることが条件であることを示しており、材料の設計指針となりうる。

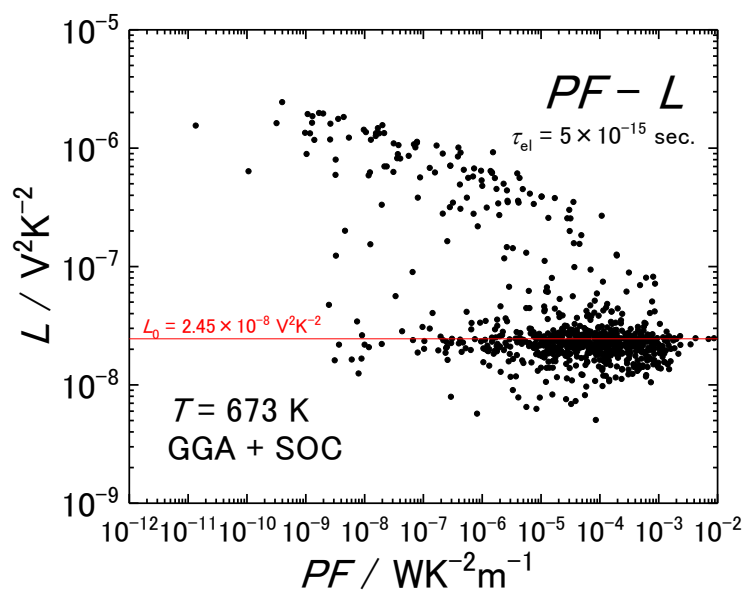


Fig. 106 ローレンツ数 L の PF 依存性

Figure 107 に B factor の PF 依存性を示す. 両者には明らかな相関がみられた. PF の増大に伴い B factor は 1 に漸近する傾向を示した. これは 1 に近い B factor を得るためには PF が高い必要があることを示しており, 材料設計の指針として有用であると考えられる.

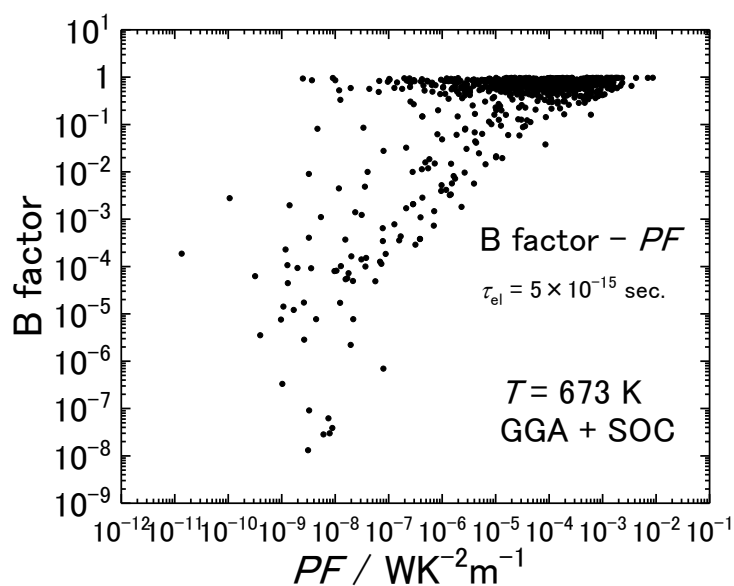


Fig. 107 B factor の PF 依存性

Figure 108 に n_{atom} に対する PF の依存性を示す. 両者には相関がみられた. PF の低い領域では比較的 n_{atom} は様々な値を取るが, PF の増大に伴い n_{atom} は減少する傾向を示した.

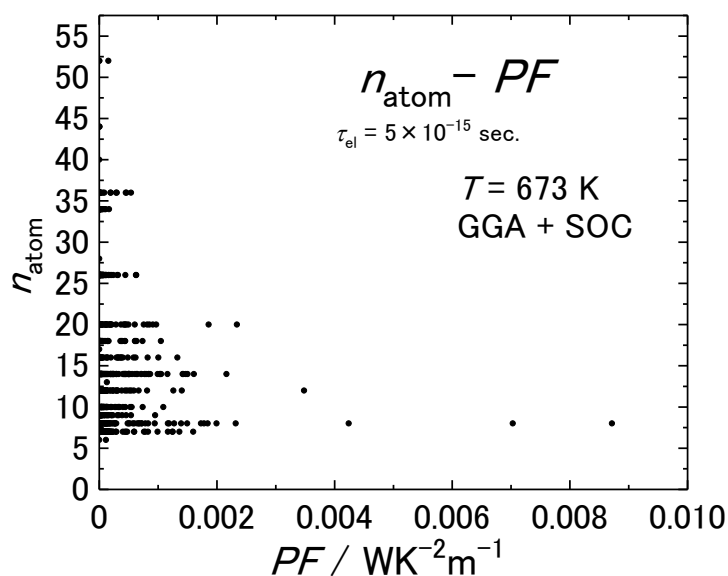


Fig. 108 n_{atom} に対する PF の依存性

Figure 109 に $V_{\text{p.c.}}$ の PF 依存性を示す. 両者には相関がみられた. $PF = 10^{-9} \text{ WK}^{-1} \text{ m}^{-1}$ 程度から PF の増大に伴い $V_{\text{p.c.}}$ は増大し, $10^{-6} \text{ WK}^{-1} \text{ m}^{-1}$ 程度でピークを持つ傾向を示した.

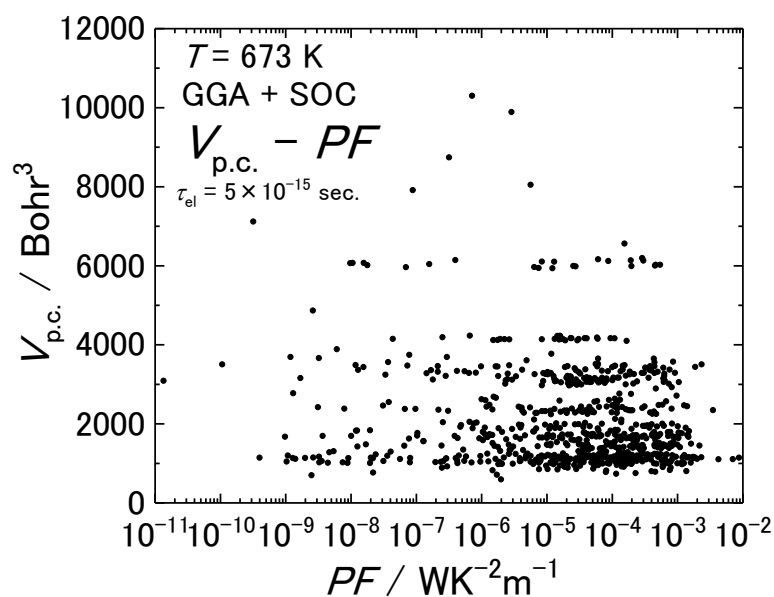


Fig. 109 $V_{\text{p.c.}}$ の PF 依存性

Figure 110 に $V_{\text{p.c.}} n_{\text{atom}}^{-1}$ に対する PF 依存性を示す. 両者にはあまり相関がみられなかった. PF の増大に伴わずかに $V_{\text{p.c.}} n_{\text{atom}}^{-1}$ の平均が減少傾向にあるように見える.

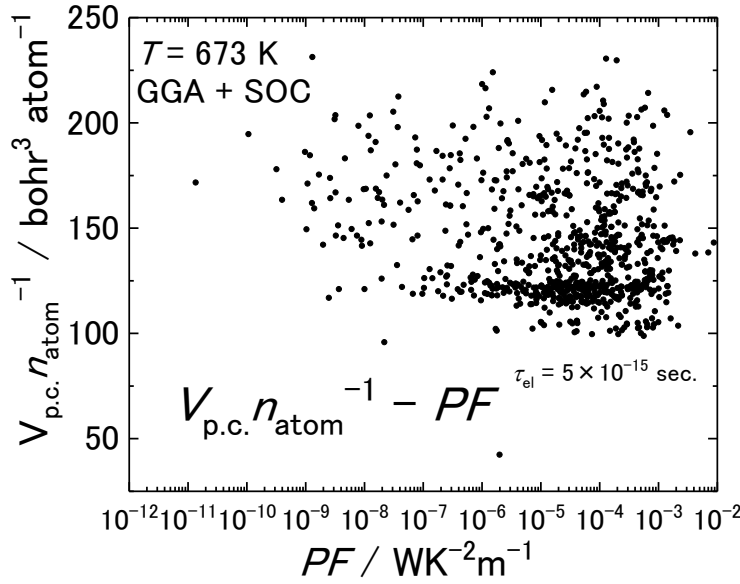


Fig. 110 $V_{\text{p.c.}} n_{\text{atom}}^{-1}$ に対する PF 依存性

Figure 111 にスピン磁気モーメント M に対する PF の依存性を示す. 両者に明らかな相関は見られないが, M が小さい方が PF は高くなる傾向が見られた.

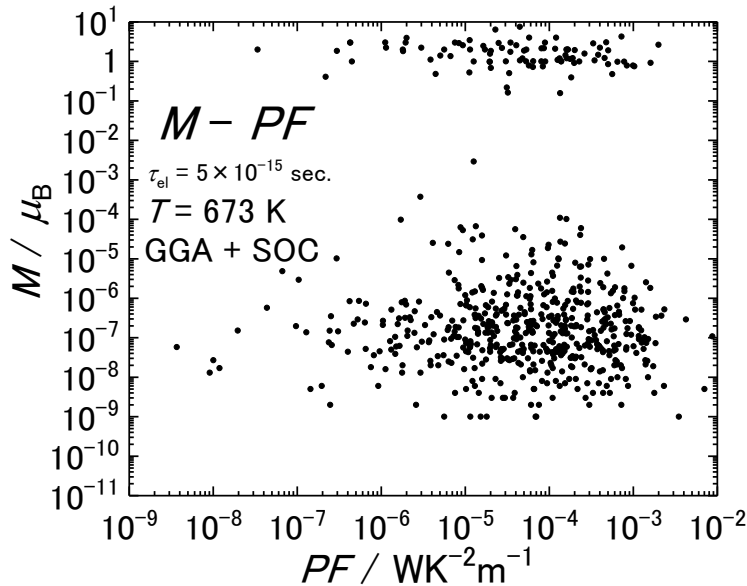


Fig. 111 スピン磁気モーメント M に対する PF の依存性

Figure 112 に B factor に対する $Z_{\text{el}}T$ の依存性を示す。両者には明らかな相関がみられた。 $Z_{\text{el}}T$ が 1 以下の場合には B factor の最大値はほぼ 1 であるが、 $Z_{\text{el}}T$ が 1 より大きくなると B factor は著しい現象を示した。これは、単純に $Z_{\text{el}}T$ が高いだけでは高い ZT は得られないことを示しており、材料設計の指針となると考えられる。

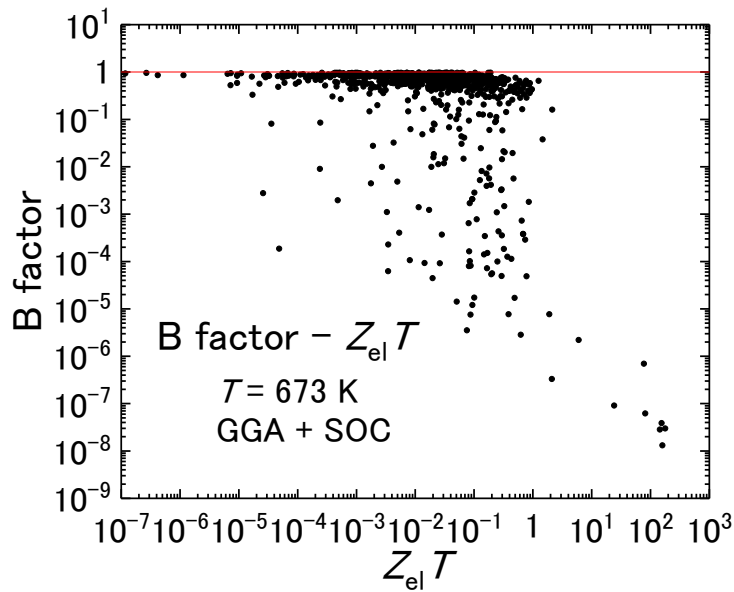


Fig. 112 B factor に対する $Z_{\text{el}}T$ の依存性

Figure 113 に L に対する $Z_{\text{el}}T$ の依存性を示す. 両者には明らかな相関がみられた. $Z_{\text{el}}T$ が 1 以下の領域では L は $10^{-8} \sim 10^{-6}$ オーダーの幅広い領域の値を取るが, それ以上になると L の取りうる幅は減少し, $Z_{\text{el}}T$ が最も高くなる領域では $L \sim L_0$ に近い値を取る傾向を示した.

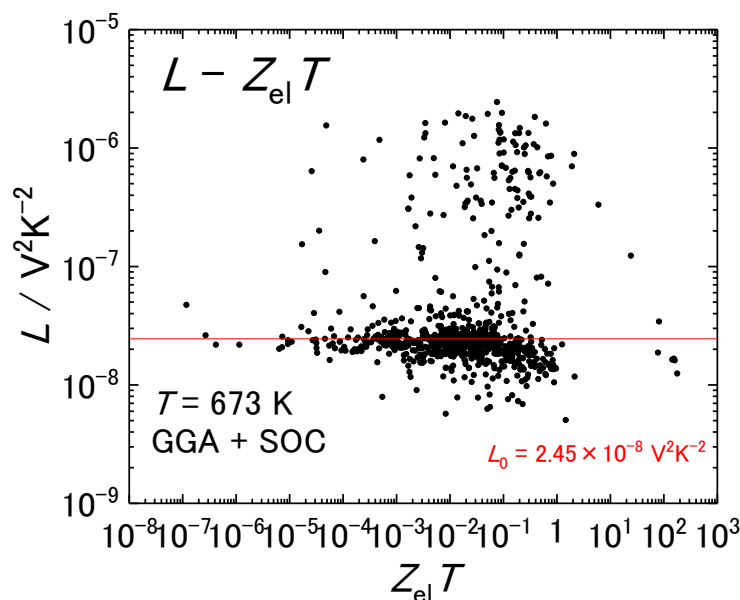


Fig. 113 L に対する $Z_{\text{el}}T$ の依存性

Figure 114 に n_{atom} に対する $Z_{\text{el}}T$ の依存性を示す. 両者には相関のようなものが見られた. n_{atom} の小さな領域では $Z_{\text{el}}T$ は様々な値を取るが, n_{atom} の増大に伴い $Z_{\text{el}}T$ の振れ幅は減少する.

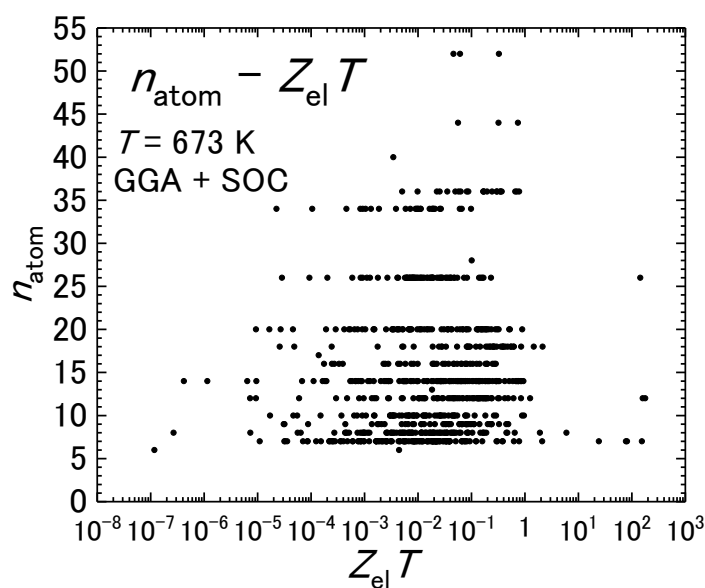


Fig. 114 n_{atom} に対する $Z_{\text{el}}T$ の依存性

Figure 115 に $V_{\text{p.c.}}$ に対する $Z_{\text{el}}T$ の依存性を示す. 両者には相関がみられた. $V_{\text{p.c.}}$ が小さい領域では $Z_{\text{el}}T$ は幅広い値を取るが, $V_{\text{p.c.}}$ が増大するにつれ $Z_{\text{el}}T$ の取りうる値の幅は減少し, $V_{\text{p.c.}}$ が最も大きくなる領域では $Z_{\text{el}}T$ は 0.01~1 の振れ幅となる.

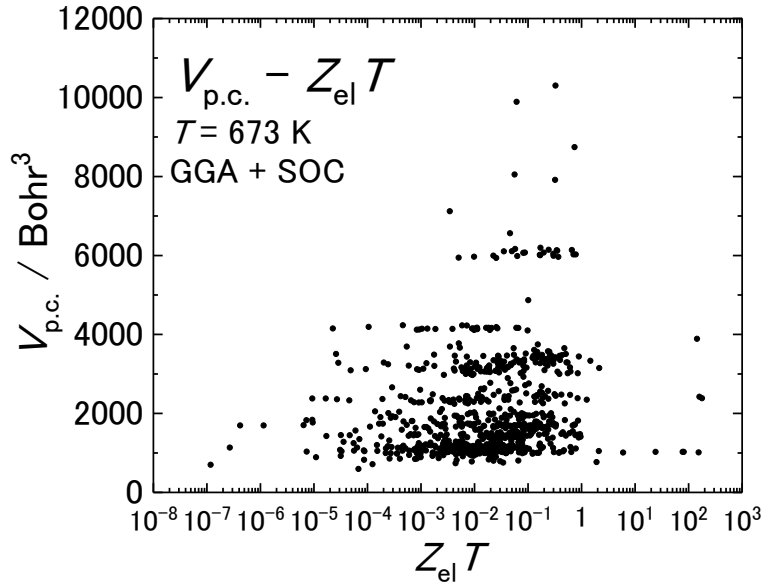


Fig. 115 $V_{\text{p.c.}}$ に対する $Z_{\text{el}}T$ の依存性

Figure 116 に $V_{\text{p.c.}} n_{\text{atom}}^{-1}$ に対する $Z_{\text{el}}T$ の依存性を示す. 両者にはあまり相関がみられなかったが, $Z_{\text{el}}T$ が最も大きくなる領域では $V_{\text{p.c.}} n_{\text{atom}}^{-1}$ は 150 – 200 bohr³atom⁻¹ 程度であった.

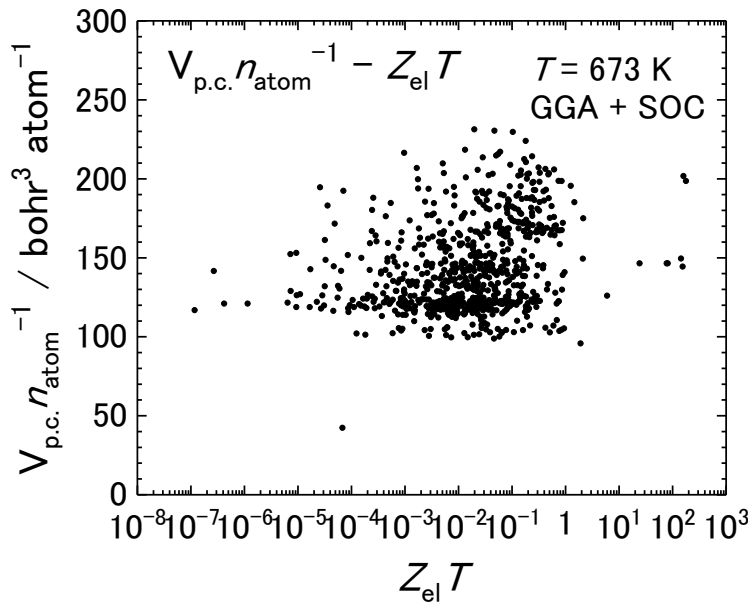


Fig. 116 $V_{\text{p.c.}} n_{\text{atom}}^{-1}$ に対する $Z_{\text{el}}T$ の依存性

Figure 117 にスピン磁気モーメント M に対する $Z_{\text{el}}T$ の依存性を示す. 両者には相関がみられた. $M \sim 0 \mu_{\text{B}}$ では $Z_{\text{el}}T$ は様々な値を取るが, M が増大すると $Z_{\text{el}}T$ の取りうる値の幅は減少し, M が最も大きい時は $Z_{\text{el}}T$ は 0.01 程度と小さい.

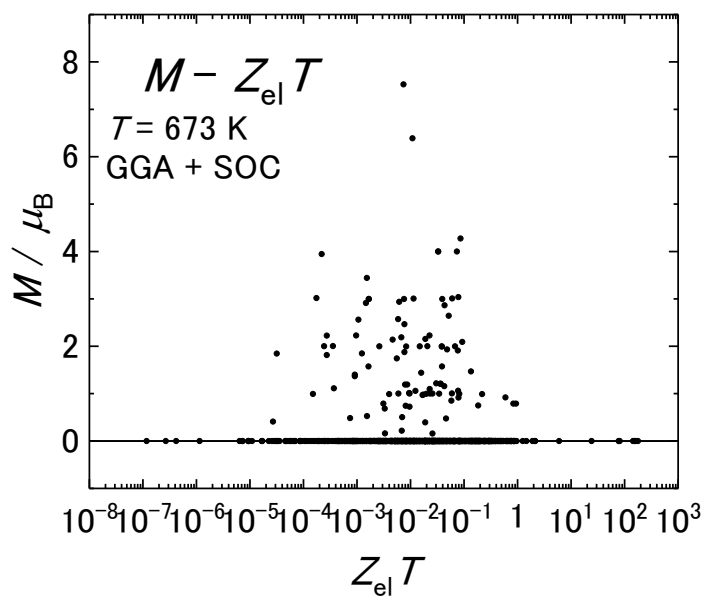


Fig. 117 スピン磁気モーメント M に対する $Z_{\text{el}}T$ の依存性

Figure 118 に ZT に対する $Z_{\text{el}}T$ の依存性を示す. 両者には明らかな相関がみられた. 最も分布が多いのは $ZT \propto Z_{\text{el}}T$ の領域でこれは B factor ~ 1 の領域である. この関係より ZT が大きいためには $Z_{\text{el}}T$ の大きさよりも B factor が 1 に近いことが重要であることを意味する. これは, 材料設計の指針として重要である.

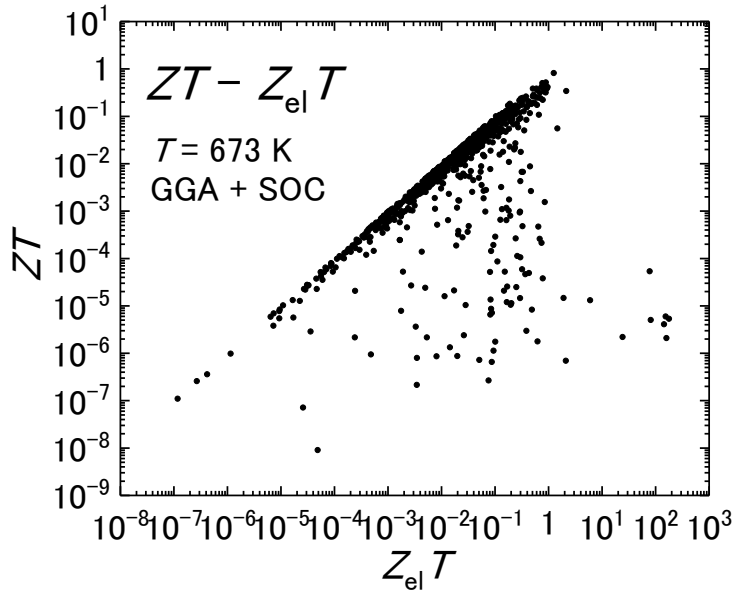


Fig. 118 ZT に対する $Z_{\text{el}}T$ の依存性

Figure 119 に L に対する B factor の依存性を示す. 両者には明らかな相関がみられた. B factor が 10^{-6} 以下の領域では相関があまり見られないが, それ以上では B factor の上昇に伴い L は減少し, B factor が最も大きくなる領域では $L \sim L_0$ となる. これは 1 に近い B factor を示す材料の設計指針として有用であると考えられる.

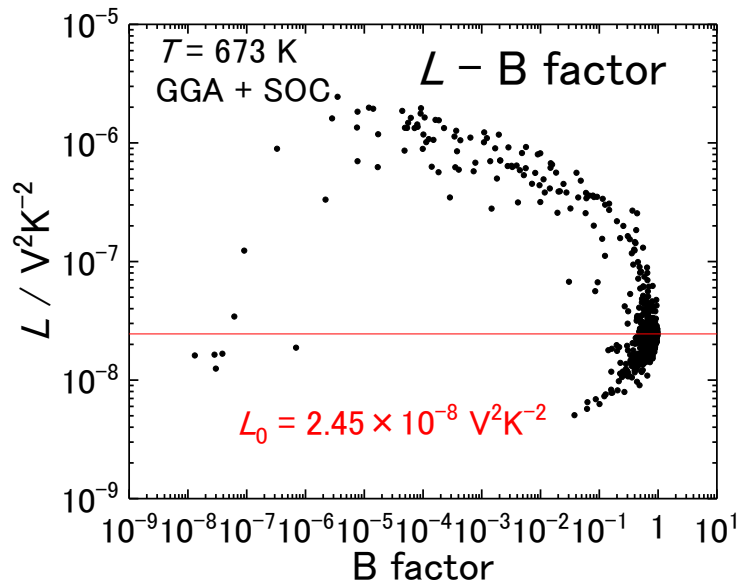


Fig. 119 L に対する B factor の依存性

Figure 120 に n_{atom} にたいする B factor の依存性について示す. 両者には相関は見られなかった.

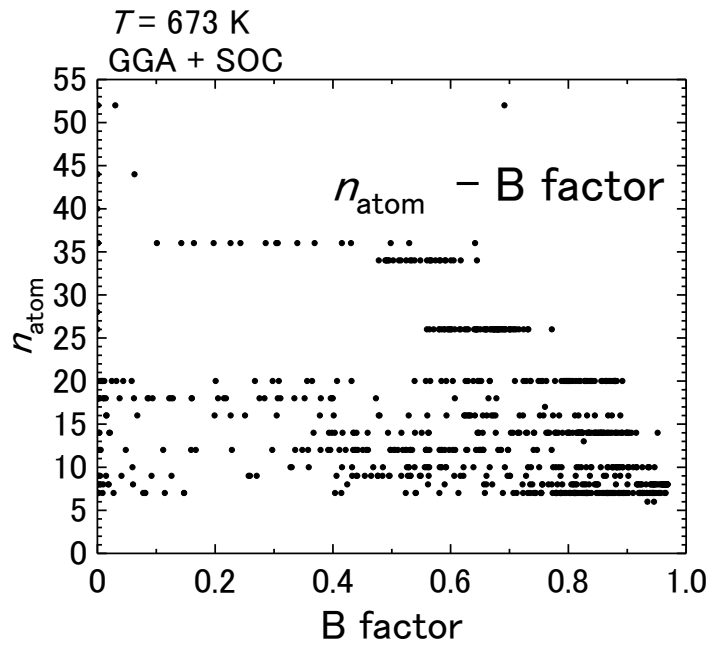


Fig. 120 n_{atom} にたいする B factor の依存性

Figure 121 に $V_{\text{p.c.}}$ に対する B factor の依存性を示す. 両者には相関がみられた. B factor が 10^{-5} 以上では B factor の増大に伴い $V_{\text{p.c.}}$ は増大し, B factor が 10^{-3} 程度でピークを示す.

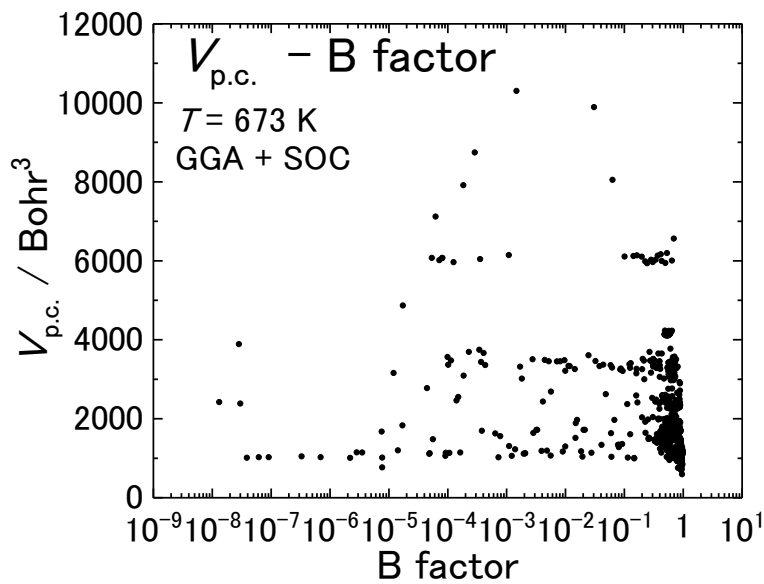


Fig. 121 $V_{\text{p.c.}}$ に対する B factor の依存性

Figure 122 に $V_{\text{p.c.}} n_{\text{atom}}^{-1}$ に対する B factor 依存性について示す. 両者には明らかな相関はなかった. $V_{\text{p.c.}} n_{\text{atom}}^{-1}$ が $100 - 150 \text{ bohr}^3 \text{ atom}^{-1}$ で B factor が最も大きくなる.

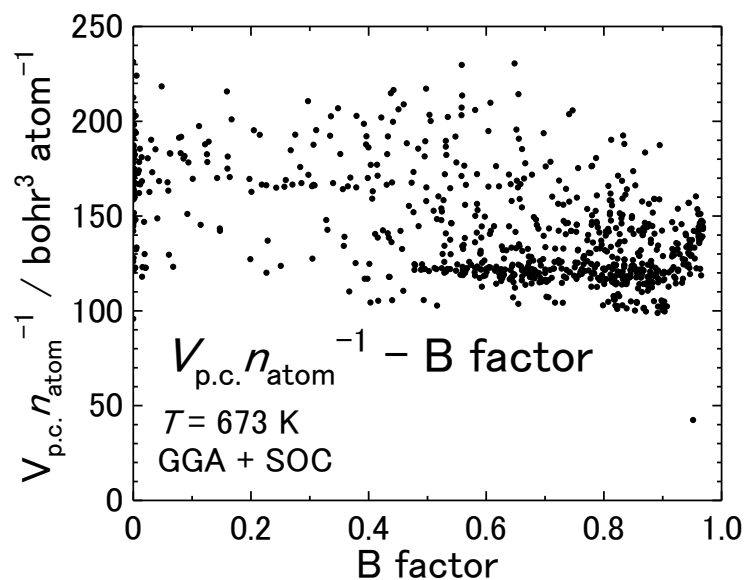


Fig. 122 $V_{\text{p.c.}} n_{\text{atom}}^{-1}$ に対する B factor 依存性

Figure 123 にスピン磁気モーメント M に対する B factor の依存性を示す. 両者には相関がみられた. 磁気モーメント M が大きいものは B factor が大きい材料が多い傾向が得られた.

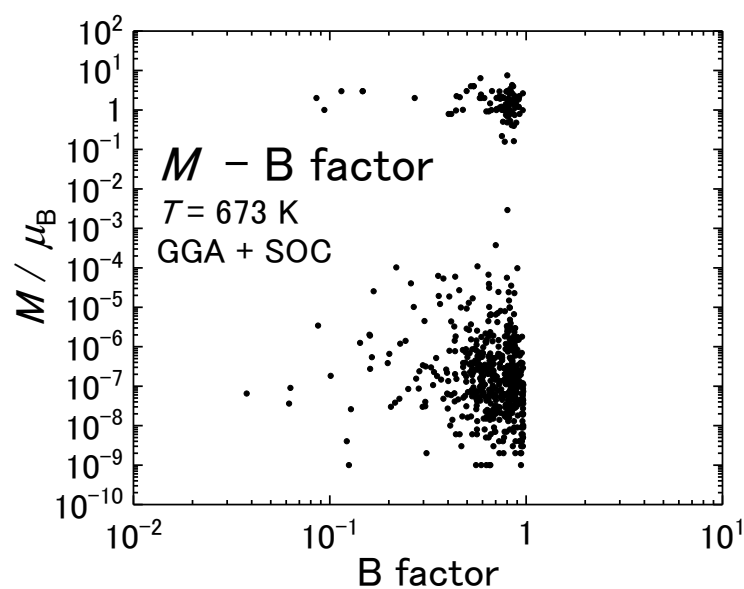


Fig. 123 スピン磁気モーメント M に対する B factor 依存性

Figure 124 に ZT の B factor 依存性を示す. 両者には相関がみられた. B factor の増大に伴い ZT は増大する振る舞いを示した. Fig を原点付近について拡大したものを示す. B factor = 0.65 程度で ZT は最大となる.

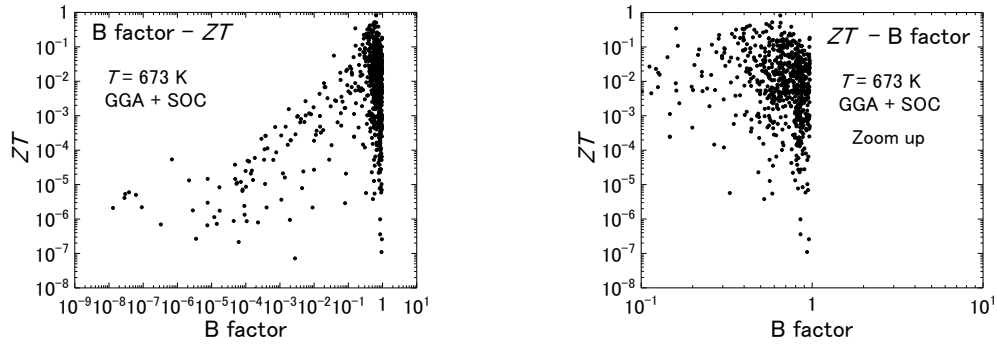


Fig. 124 ZT の B factor 依存性

Figure 125 に n_{atom} のローレンツ数 L の依存性を示す. 両者に相関は見られなかった.

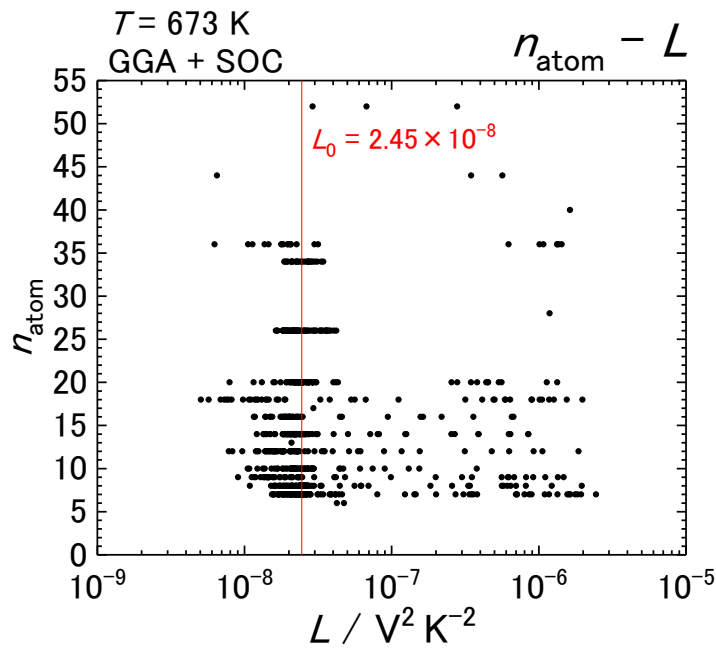


Fig. 125 n_{atom} のローレンツ数 L の依存性

Figure 126 に $V_{\text{p.c.}}$ の L 依存性を示す. 両者に明らかな相関は見られなかった. $V_{\text{p.c.}}$ が大きいものは L は L_0 から外れるものが多かった.

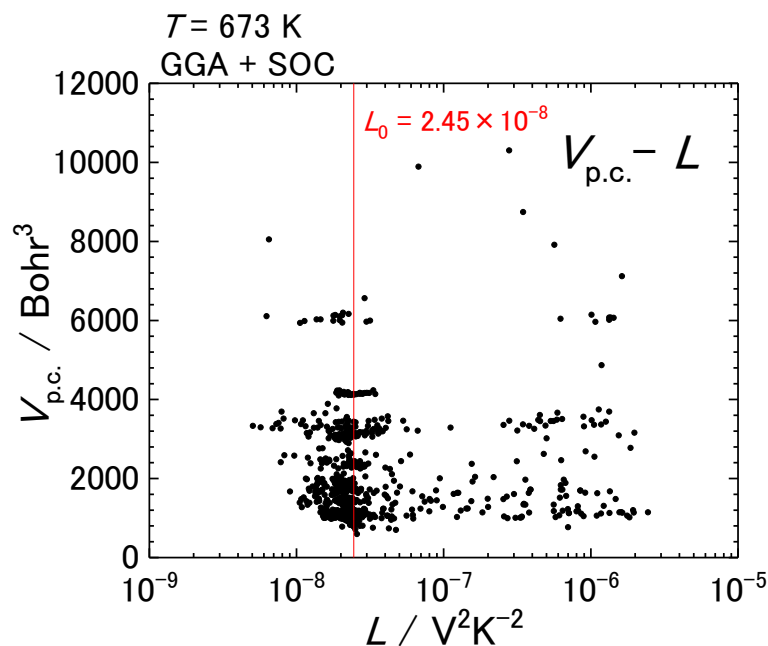


Fig. 126 $V_{\text{p.c.}}$ の L 依存性

Figure 127 に $V_{\text{p.c.}} n_{\text{atom}}^{-1}$ に対する L 依存性を示す. 両者に明らかな相関はなかった. 多くの系が $L = L_0$ を取ることが分かった.

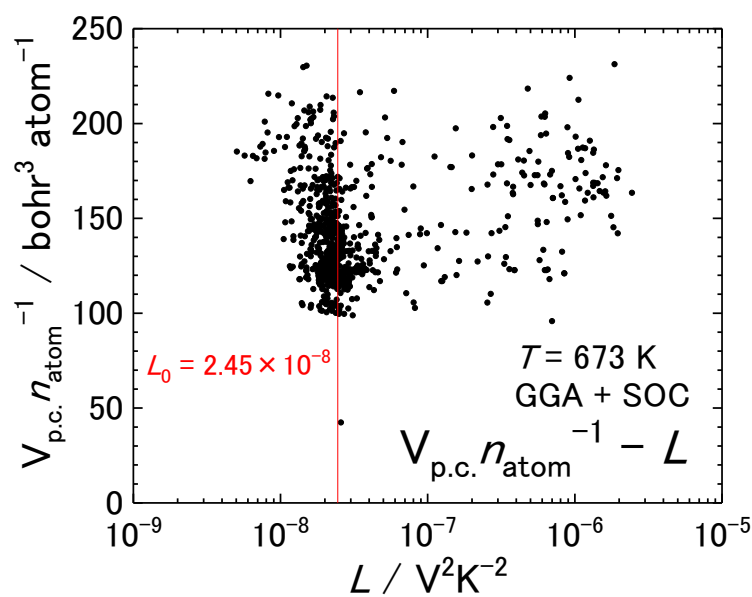


Fig. 127 $V_{\text{p.c.}} n_{\text{atom}}^{-1}$ に対する L 依存性

Figure 128 にスピン磁気モーメント M の L 依存性を示す. 両者には明らかな相関がみられた. $M \neq 0$ はほとんどの系が $L \sim L_0$ という傾向を示した.

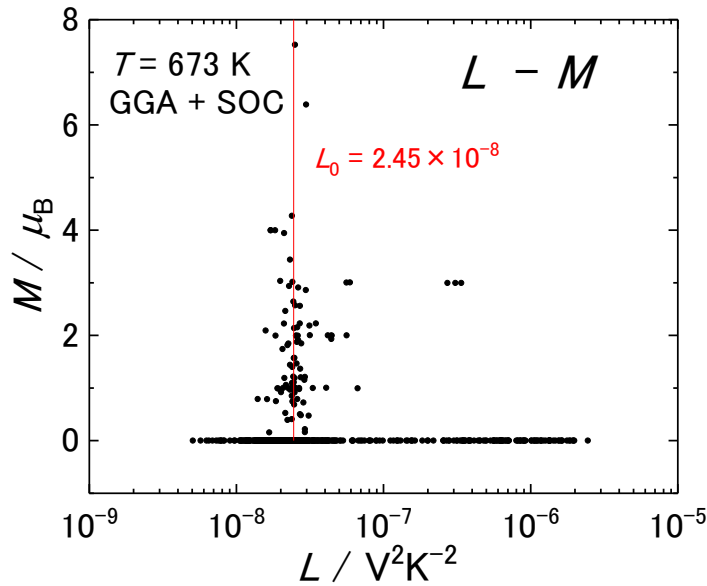


Fig. 128 スピン磁気モーメント M の L 依存性

Figure 129 に ZT の L 依存性を示す. $L \sim L_0$ のときに最も ZT は大きくなる. $L = L_0$ から離れれば離れるほど ZT は減少する. 以上から高い ZT を示す材料は $L \sim L_0$ であることが分かった. これは高性能熱電材料を探索する指針となると考えられる.

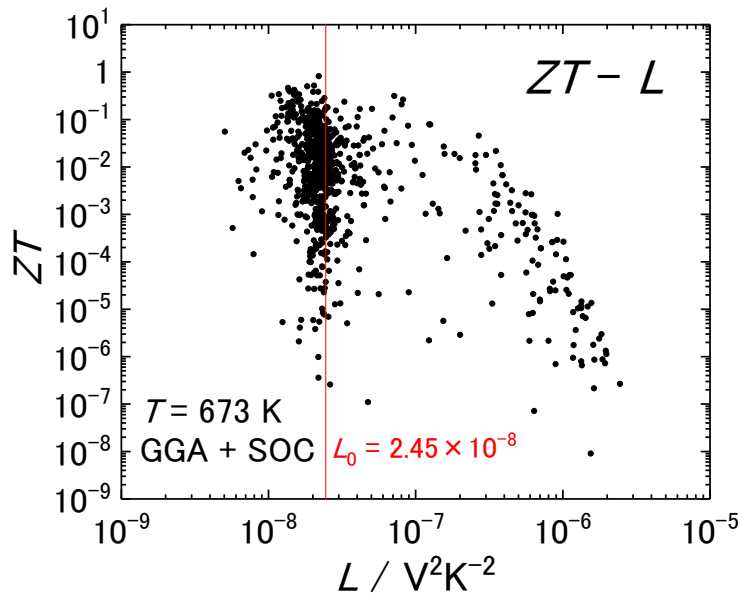


Fig. 129 ZT の L 依存性

Figure 130 に ZT の n_{atom} 依存性を示す. 両者には相関がみられた. ZT は $n_{\text{atom}} \sim 12$ 程度で最大となり, n_{atom} の増大に伴い ZT は減少する傾向を示した.

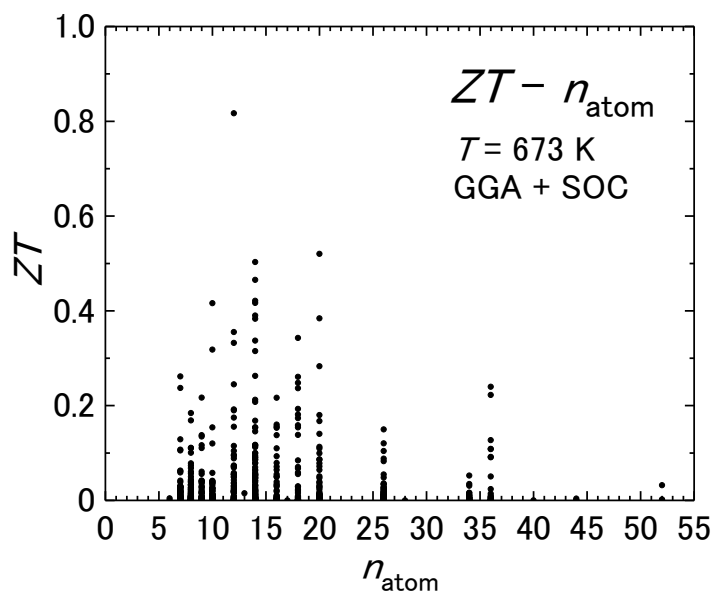


Fig. 130 ZT の n_{atom} 依存性

Figure 131 に ZT に対する $V_{\text{p.c.}}$ の依存性を示す. 両者には相関がみられた. ZT が最も大きくなるのは $V_{\text{p.c.}} \sim 2000 - 3000 \text{ bohr}^3$ の領域である. $V_{\text{p.c.}}$ が 3000 bohr^3 より大きな領域では ZT の取りうる値の振れ幅は減少し, $V_{\text{p.c.}}$ が最大となる領域では $ZT \sim 10^{-4}$ オーダーと小さい.

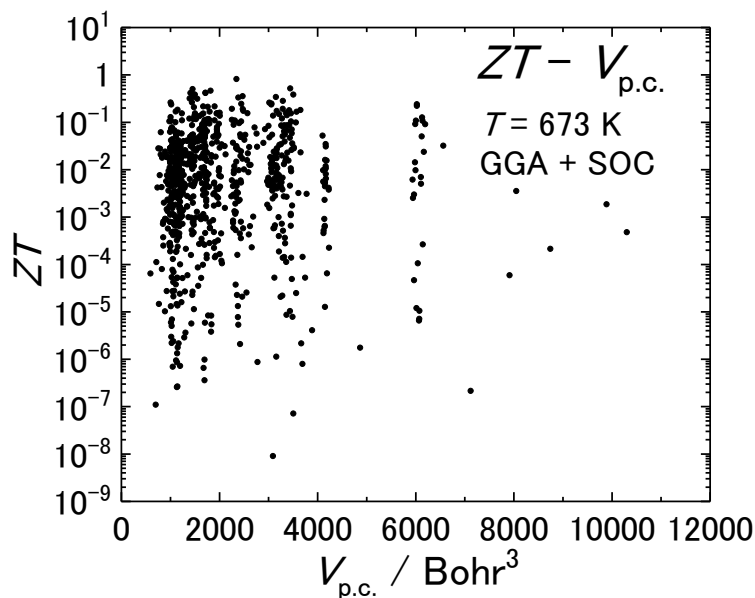


Fig. 131 ZT に対する $V_{\text{p.c.}}$ の依存性

Figure 132 に ZT に対する $V_{\text{p.c.}} n_{\text{atom}}^{-1}$ の依存性を示す. 両者に明らかな傾向は見られなかった. $V_{\text{p.c.}} n_{\text{atom}}^{-1} = 100 - 200 \text{ bohr}^3 \text{ atom}^{-1}$ の領域では ZT は $V_{\text{p.c.}} n_{\text{atom}}^{-1}$ に依存しないといえる.

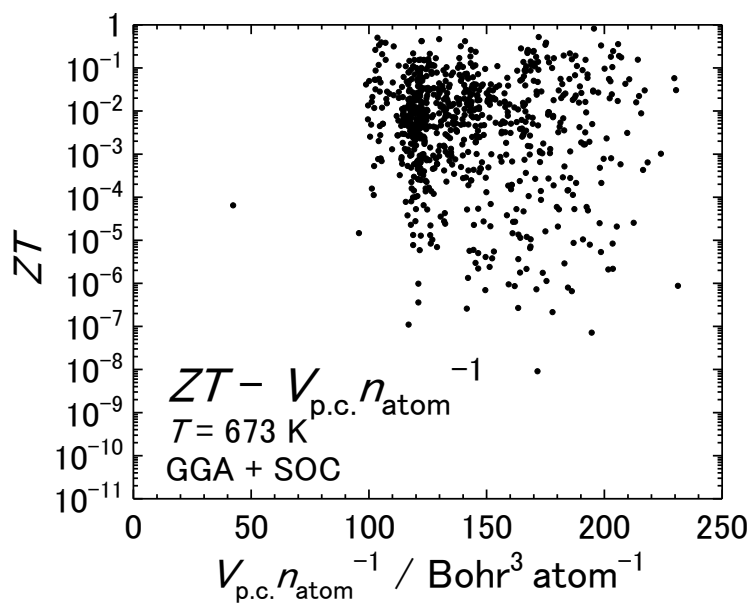


Fig. 132 ZT に対する $V_{\text{p.c.}} n_{\text{atom}}^{-1}$ の依存性

809 種類の硫化物について電子輸送計算を行い、各電子輸送特性の相関について調べた。その結果高い ZT を示す条件として以下のことが明らかとなった。

- $S = 140 - 170 \mu\text{VK}^{-1}$, ローレンツ数 $L = 2.45 \times 10^{-8} \text{V}^2\text{K}^{-2}$, B factor は 0.6 程度のいずれか一つでも満たしていれば ZT が高くなる可能性があり、単体格子の体積 $V_{\text{p.c.}}$ は 3000 bohr^3 程度が高い ZT を損ねない値である。

6.6 候補材料

本研究では評価関数 ZT_{DFT} を用いて 673 K(400°C)における高性能硫化物熱電材料の候補を選定した。候補材料の結晶構造と電子状態密度・電子輸送計算の結果を示す。



Figure 133 に Al_5CuS_8 の結晶構造^[60]を示す。晶系は Cubic で空間群は $F\bar{4}3m$ である。構成元素が Al, Cu, S と比較的安価で軽元素である。単位胞に含まれる原子数が多いことに加え、軽元素のみで構成されているため、わずかな重元素を添加または置換することで非調和なフォノンが生じ、フォノンの散乱確率を上げることで熱伝導率の低減を狙うことも可能である。

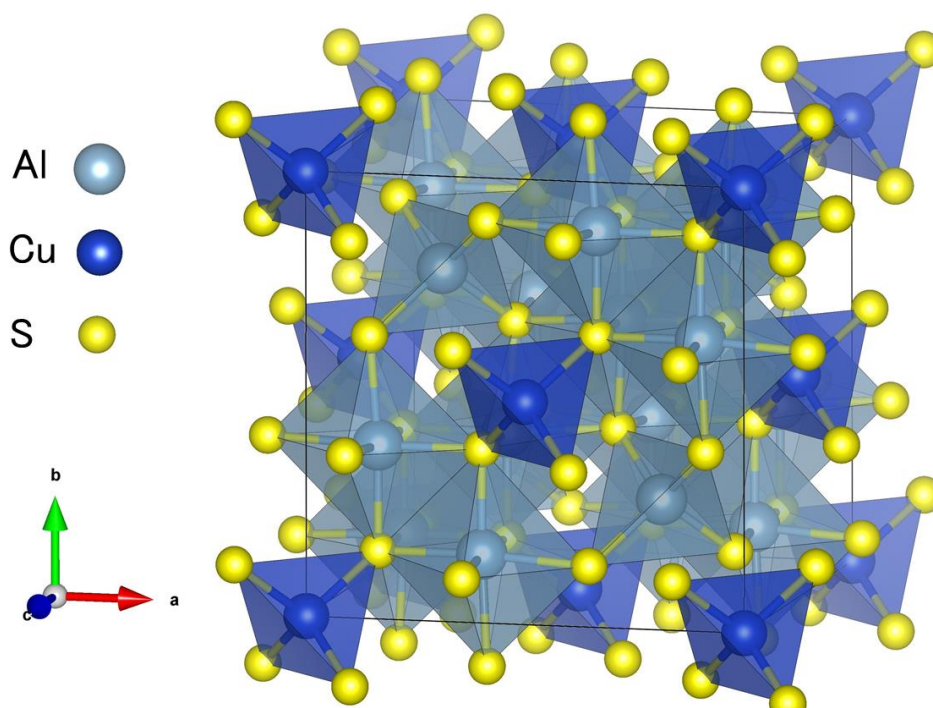


Fig. 133 Al_5CuS_8 の結晶構造

Figure 134 に $\text{Al}_{5-x}\text{Zn}_x\text{CuS}_8$ ($x = 0, 1$) の DOS と構成元素 Al, Zn, Cu, S のそれぞれの PDOS を示す。価電子帯上端の DOS は Cu-S の混成軌道が支配的である。Al サイトを Zn で置換することで μ が価電子帯上端までシフトする。

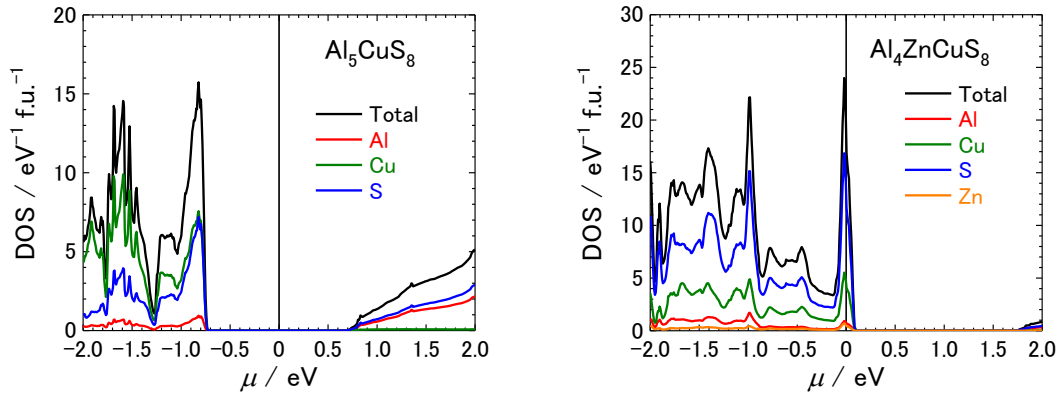


Fig. 134 $\text{Al}_{5-x}\text{Zn}_x\text{CuS}_8$ ($x = 0, 1$) の DOS と構成元素 Al, Zn, Cu, S のそれぞれの PDOS

Figure 135 に $\text{Al}_{5-x}\text{Zn}_x\text{CuS}_8$ ($x = 0, 1$) の ZT_{DFT} の μ 依存性を示す。 $x = 0$ では μ は禁制帯中に位置するため ZT_{DFT} はほぼ 0 である。Al サイトを Zn で置換することが可能であれば、 μ を ZT_{DFT} のピーク付近までシフトさせることが可能である。

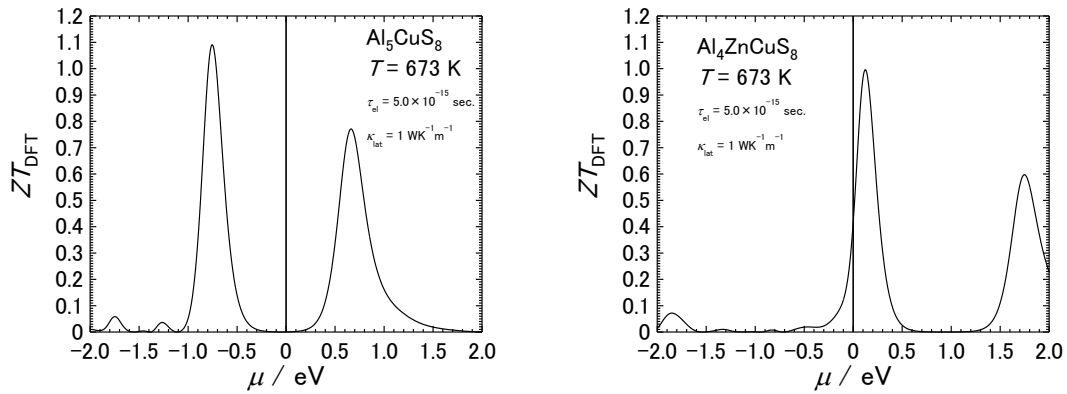


Fig. 135 $\text{Al}_{5-x}\text{Zn}_x\text{CuS}_8$ ($x = 0, 1$) の ZT_{DFT} の μ 依存性

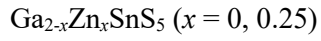


Figure 136 に $\text{Ga}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ の結晶構造^[61]を示す. 晶系は orthorhombic で空間群は $Pna21$ である.

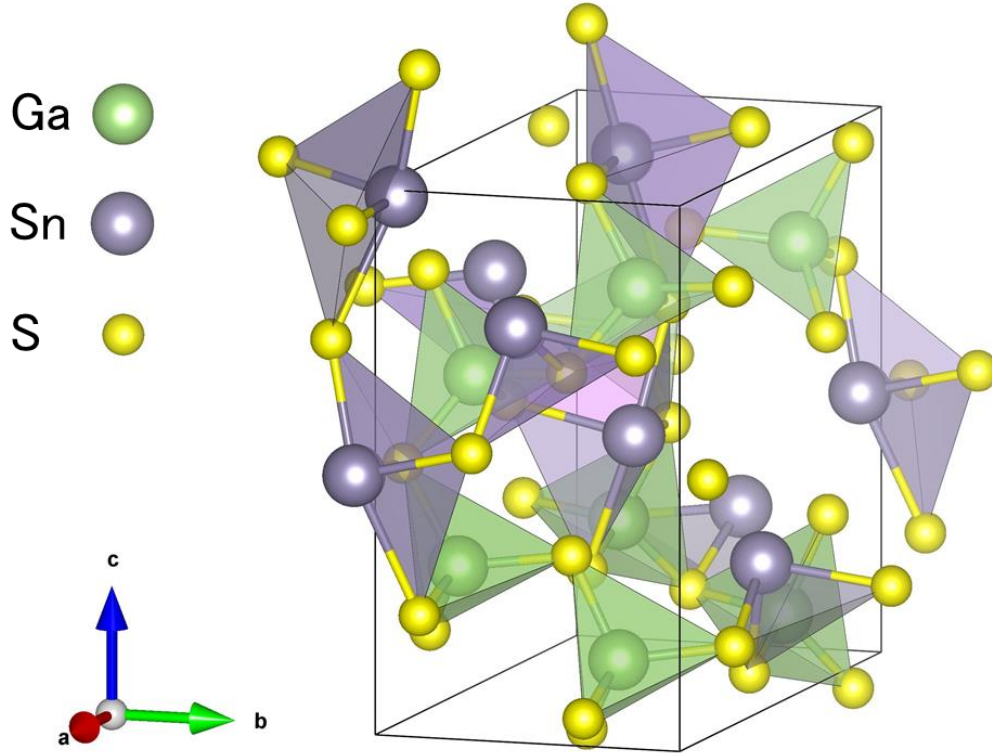


Fig. 136 $\text{Ga}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ の結晶構造

Figure 137 に $\text{Ga}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SnS}_5$ ($x = 0, 0.25$)の DOS と構成元素 Ga, Zn, Sn, S のそれぞれの PDOS を示す. $x = 0$ では μ は禁制帯中に位置し Ga サイトを一部 Zn で置換することで μ が価電子帯の上端までシフトする. 価電子帯上端では Sn-S の混成軌道が支配的である.

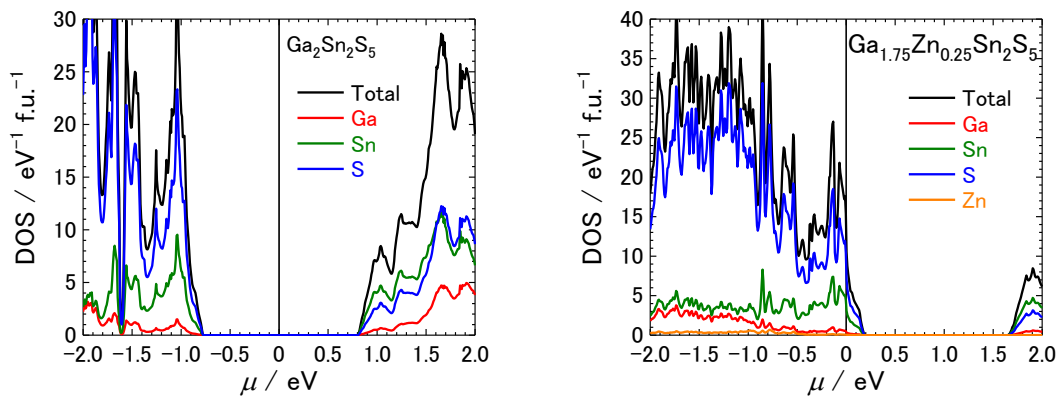


Fig. 137 $\text{Ga}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SnS}_5$ ($x = 0, 0.25$)の DOS と構成元素 Ga, Zn, Sn, S のそれぞれの PDOS

Figure 138 に $\text{Ga}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SnS}_5$ ($x=0, 0.25$) の ZT_{DFT} の μ 依存性を示す. $x=0$ では μ において ZT_{DFT} はほぼ 0 だが, Ga サイトを一部 Zn で置換することが可能であれば μ を ZT_{DFT} のピーク付近までシフトさせることができる.

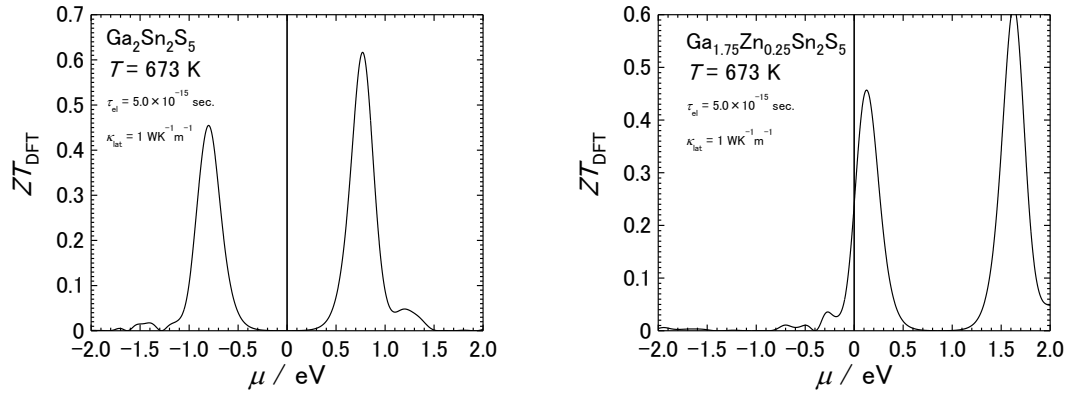


Fig. 138 $\text{Ga}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SnS}_5$ ($x=0, 0.25$) の ZT_{DFT} の μ 依存性

MnPS_3 , $\text{MnP}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_3$, $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{PS}_3$

Figure 139 に MnPS_3 の結晶構造^[62]を示す. 晶系は monoclinic で空間群は $C2/m$ である.

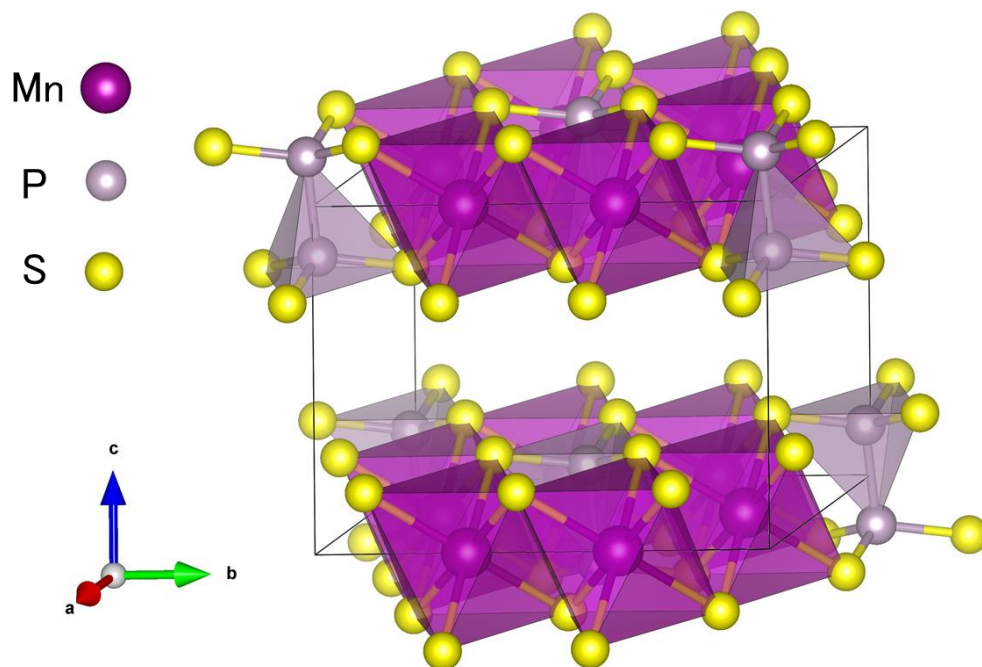


Fig. 139 MnPS_3 の結晶構造

Figure 140-142 に MnPS_3 , $\text{MnP}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_3$, $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{PS}_3$ の DOS と構成元素のそれぞれの PDOS を示す. MnPS_3 は擬ギャップ近傍に μ が位置し, μ 近傍の DOS は Mn-S の混成軌道が支配的である. P サイトの一部を Ge で置換, または Mn サイトの一部を Zn で置換すると DOS の様相が全体的に大きく変わり, μ 近傍に Mn-S の鋭い DOS が立つ.

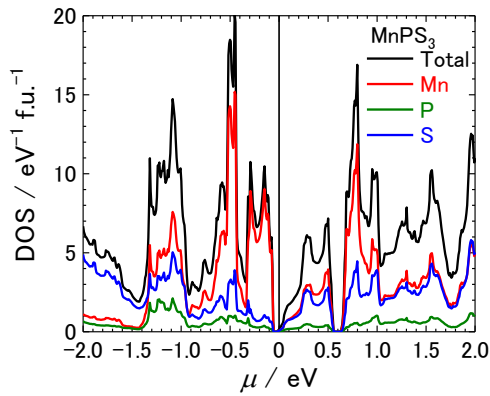


Fig. 140 MnPS_3 の DOS と構成元素 Mn, P, S のそれぞれの PDOS

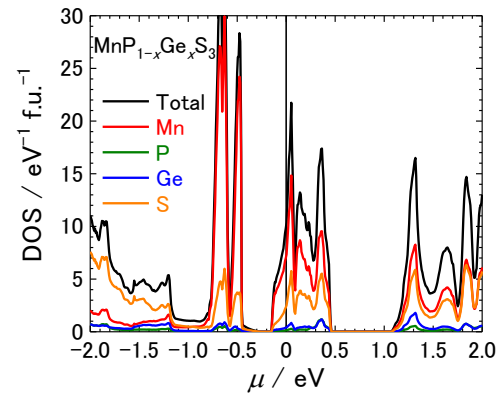


Fig. 141 $\text{MnP}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_3$ の DOS と構成元素 Mn, P, Ge, S のそれぞれの PDOS

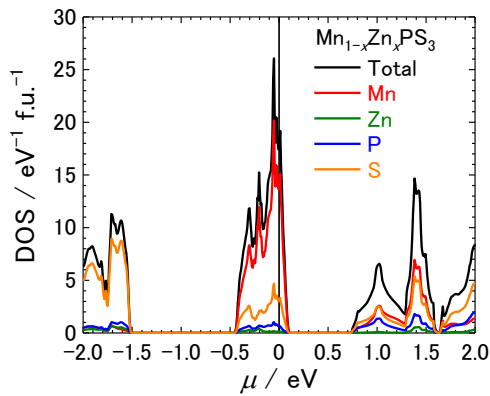


Fig. 142 $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{PS}_3$ の DOS と構成元素 Mn, Zn, P, S のそれぞれの PDOS

Figure 143-145 に MnPS_3 , $\text{MnP}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_3$, $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{PS}_3$ の ZT_{DFT} の μ 依存性を示す. MnPS_3 は ZT_{DFT} のピークが 0.1 程度と比較的小さいが, P サイトを Ge で一部置換することができれば, μ 近傍で ZT_{DFT} は 0.45 という大きな値を取る. ($T = 673 \text{ K}$) また, Mn サイトを一部 Zn で置換できれば同様に μ 近傍の ZT_{DFT} が 0.35 という大きな値を取る.

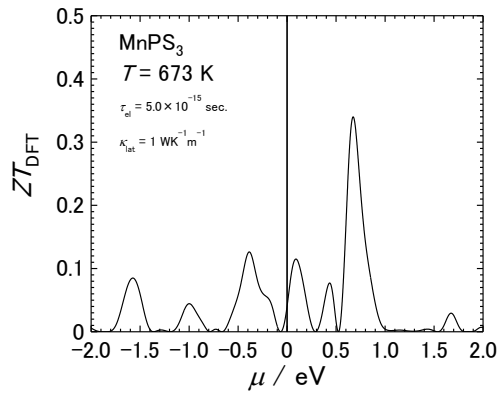


Fig. 143 MnPS_3 の ZT_{DFT} の μ 依存性

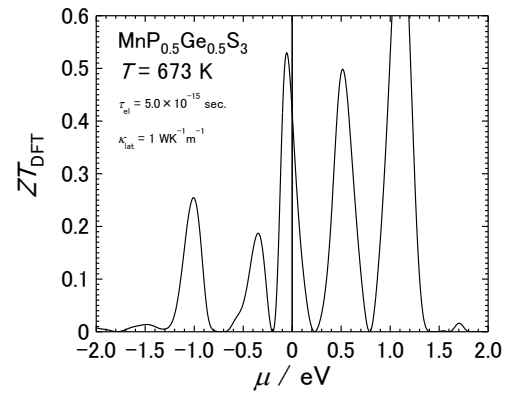


Fig. 144 $\text{MnP}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_3$ の ZT_{DFT} の μ 依存性

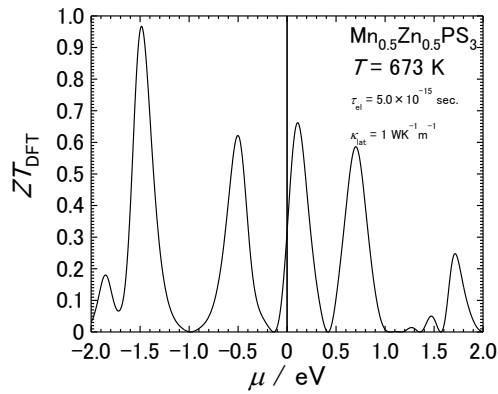


Fig. 145 $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{PS}_3$ の ZT_{DFT} の μ 依存性

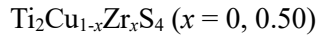


Figure 146 に Ti_2CuS_4 の結晶構造^[63]を示す. 晶系は Cubic で空間群は $Fd\bar{3}m$ である.

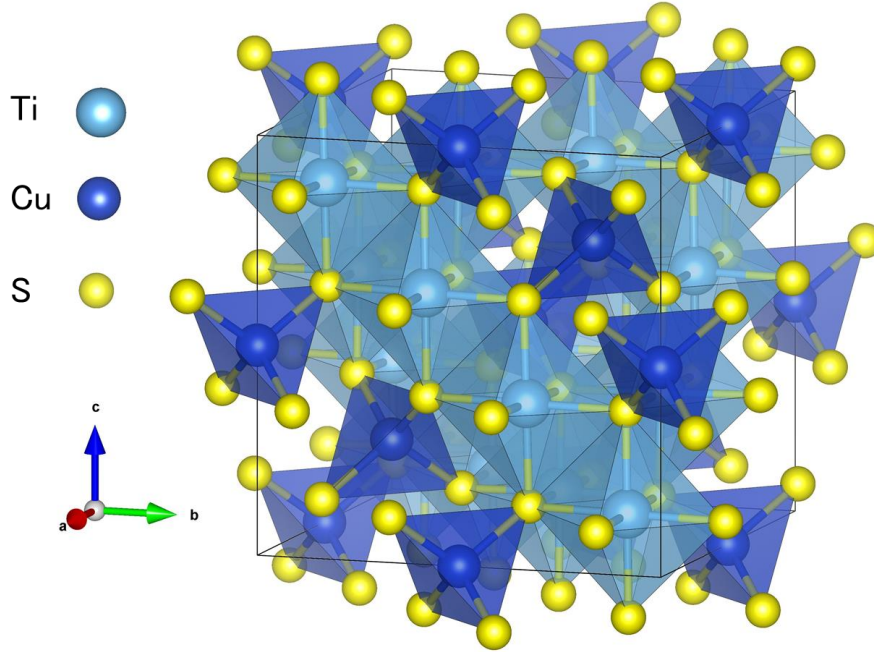


Fig. 146 Ti_2CuS_4 の結晶構造

Figure 147 に $\text{Ti}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{S}_4$ ($x = 0, 0.50$)の DOS と構成元素 Ti, Cu, Zr, S のそれぞれの PDOS を示す. $x = 0, 0.50$ どちらも μ 近傍の DOS は Ti の PDOS が支配的である. Cu サイトを一部 Zr で置換した $x = 0.50$ は DOS が全体的に大きく変化する.

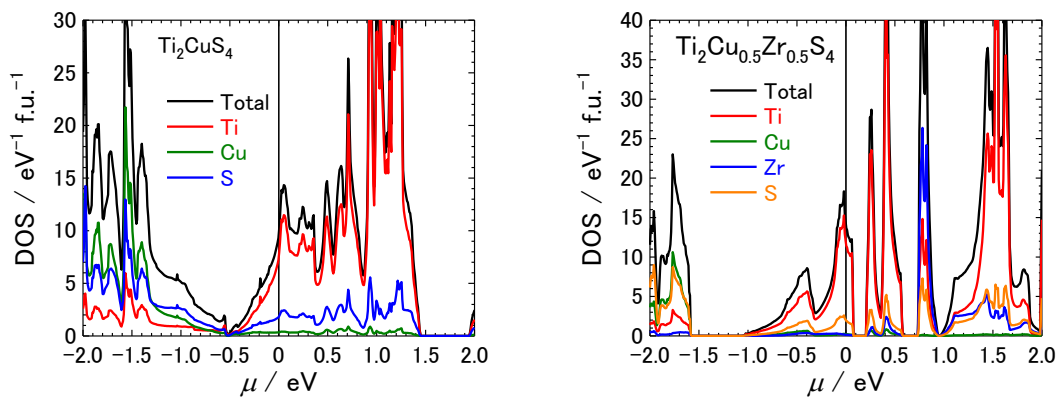


Fig. 147 $\text{Ti}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{S}_4$ ($x = 0, 0.50$)の DOS と構成元素 Ti, Cu, Zr, S のそれぞれの PDOS

Figure 148 に $\text{Ti}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{S}_4$ ($x=0, 0.50$) の ZT_{DFT} の μ 依存性を示す. $x=0$ では μ における ZT_{DFT} の値は小さく、ピーク値もそれほど大きくない. Cu サイトを一部 Zr で置換することができれば, μ 近傍の ZT_{DFT} は 0.5 程度まで大きくなる.

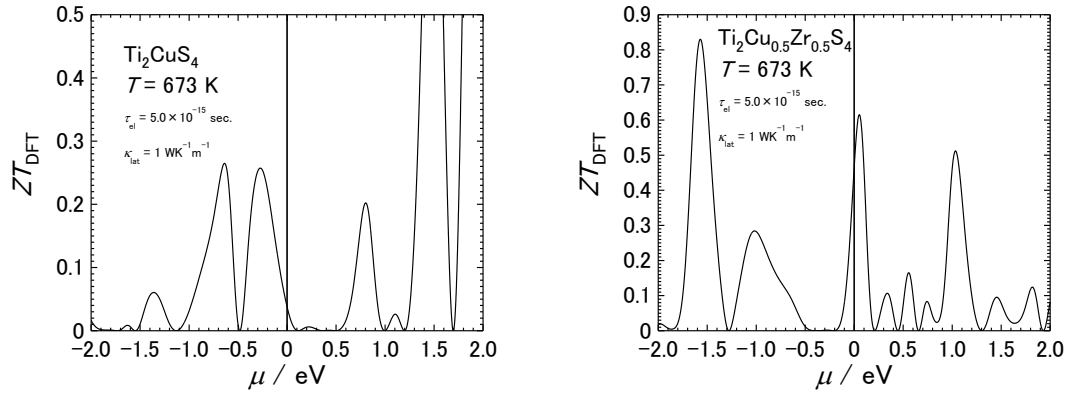


Fig. 148 $\text{Ti}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{S}_4$ ($x=0, 0.50$) の ZT_{DFT} の μ 依存性

ZrP_2S_6 , $\text{Zr}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Zr}_{0.5}\text{P}_{2.5}\text{S}_6$

Figure 149 に ZrP_2S_6 の結晶構造^[64]を示す. 晶系は tetragonal で空間群は $P42/m$ である.

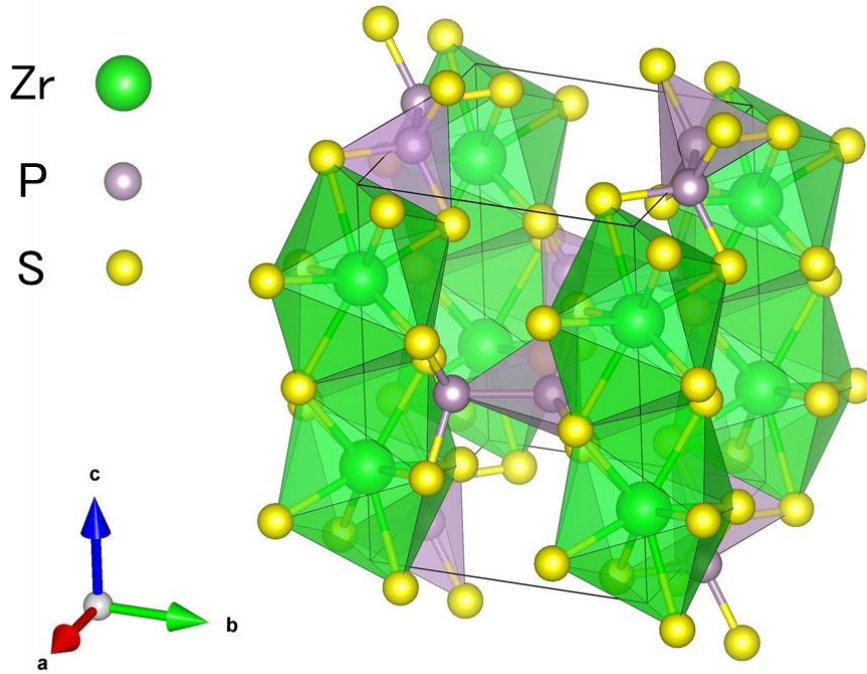


Fig. 149 ZrP_2S_6 の結晶構造

Figure 150-153 に ZrP_2S_6 , $\text{Zr}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Zr}_{0.5}\text{P}_{2.5}\text{S}_6$, $\text{Zr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{P}_2\text{S}_6$ の DOS と構成元素 Zr, Ga, P, S のそれぞれの PDOS を示す. 価電子帯の上端の DOS はいずれの化合物も S の PDOS が支配的である. ZrP_2S_6 では μ は禁制帯中に位置する. Zr サイトを一部 Ga, Al で置換すると μ は価電子帯上端までシフトする. Zr と P の組成比を Zr リッチになるようずらしても同様に μ は価電子帯上端までシフトする.

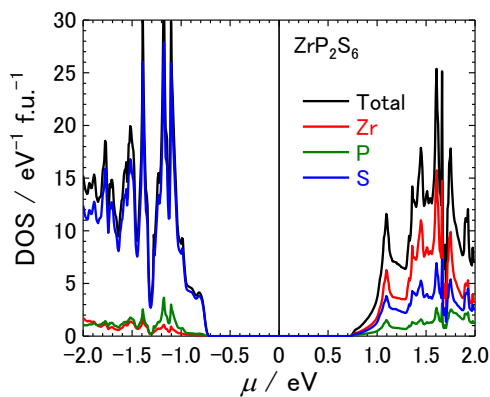


Fig. 150 ZrP_2S_6 の DOS と構成元素 Zr, P, S のそれぞれの PDOS

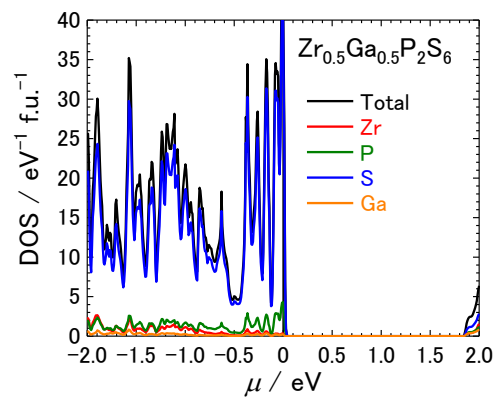


Fig. 151 $\text{Zr}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}_2\text{S}_6$ の DOS と構成元素 Zr, Ga, P, S のそれぞれの PDOS

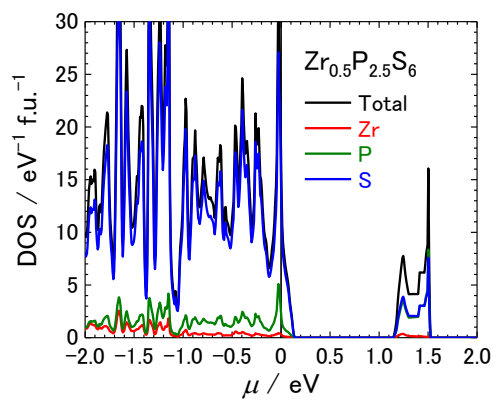


Fig. 152 $\text{Zr}_{0.5}\text{P}_{2.5}\text{S}_6$ の DOS と構成元素
Zr, P, S のそれぞれの PDOS

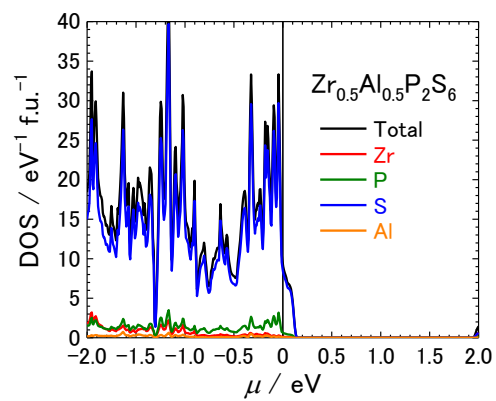


Fig. 153 $\text{Zr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{P}_2\text{S}_6$ の DOS と構成元素
Zr, Al, P, S のそれぞれの PDOS

Figure154-157 に ZrP_2S_6 , $\text{Zr}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Zr}_{0.5}\text{P}_{2.5}\text{S}_6$ の ZT_{DFT} の μ 依存性を示す. ZrP_2S_6 では μ における ZT_{DFT} はほとんど 0 であるが, Zr サイトを一部 Ga, Al で置換できれば μ における ZT_{DFT} の値は 0.3-0.4 程度まで増大する. ZT_{DFT} のピークの値は 0.4-0.6 程度である. Zr と P の組成比を Zr リッチになるようずらしても同様である.

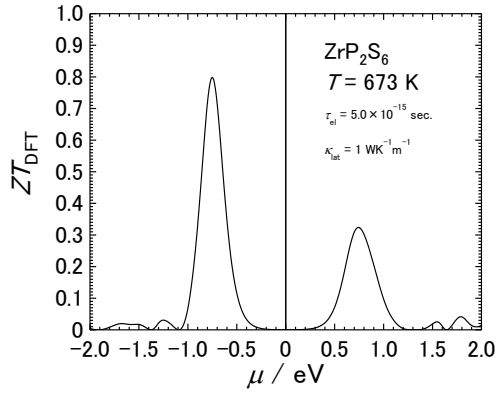


Fig. 154 ZrP_2S_6 の ZT_{DFT} の μ 依存性

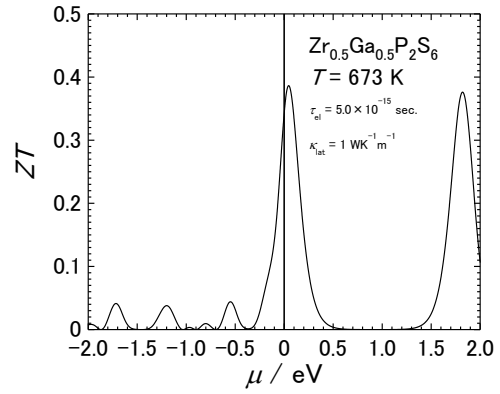


Fig. 155 $\text{Zr}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}_2\text{S}_6$ の ZT_{DFT} の μ 依存性

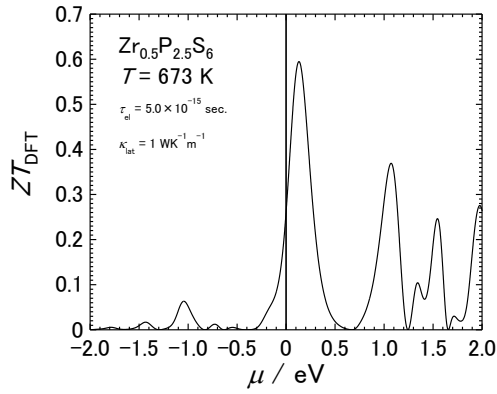


Fig. 156 $\text{Zr}_{0.5}\text{P}_{2.5}\text{S}_6$ の ZT_{DFT} の μ 依存性

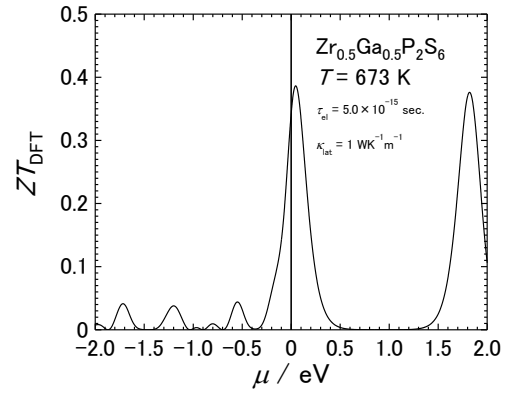


Fig. 157 $\text{Zr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{P}_2\text{S}_6$ の ZT_{DFT} の μ 依存性

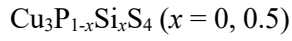


Figure 158 に Cu_3PS_4 の結晶構造^[65]を示す. 晶系は orthorhombic で空間群は $Pmn21$ である.

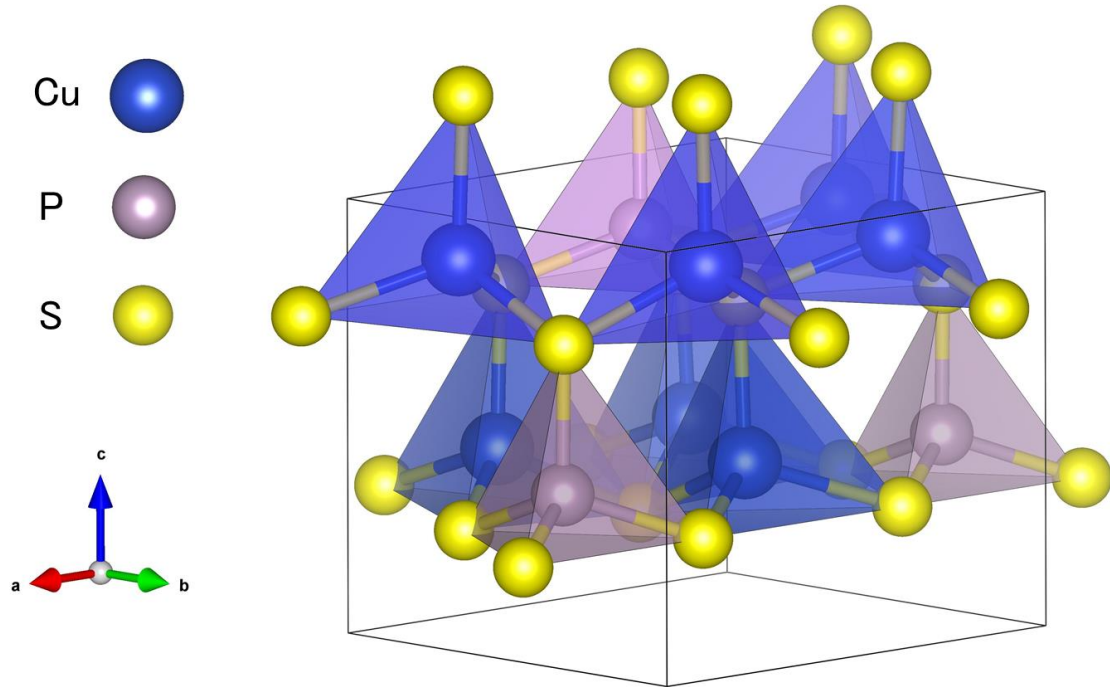


Fig. 158 Cu_3PS_4 の結晶構造

Figure 159 に $\text{Cu}_3\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{S}_4$ ($x = 0, 0.5$)の DOS と構成元素 Cu, P, Si, S のそれぞれの PDOS を示す. $x = 0$ では μ は禁制帯中に位置するが, P サイトの一部を Si で置換した $x = 0.5$ では μ は価電子帯の上端までシフトする. 価電子帯上端の DOS はいずれも Cu-S の混成軌道が支配的である.

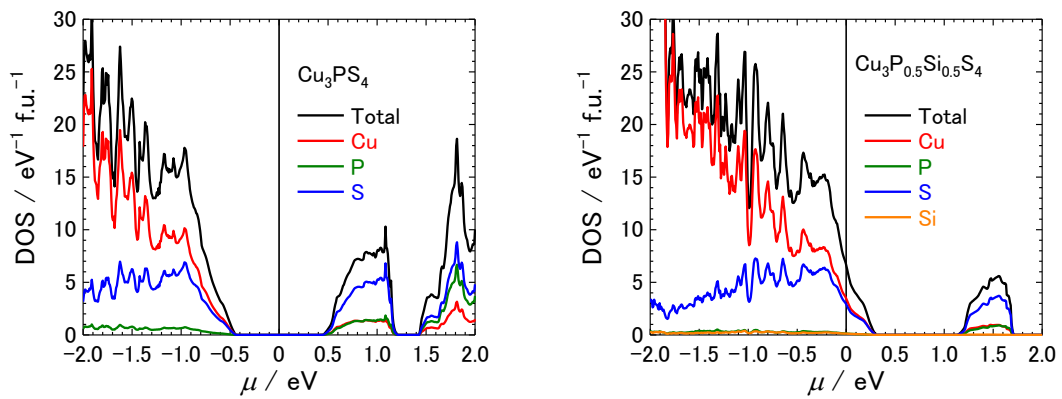


Fig. 159 $\text{Cu}_3\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{S}_4$ ($x = 0, 0.5$)の DOS と構成元素 Cu, P, Si, S のそれぞれの PDOS

Figure 160 に $\text{Cu}_3\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{S}_4$ ($x = 0, 0.5$) の ZT_{DFT} の μ 依存性を示す. $x = 0$ では μ における ZT_{DFT} はほぼ 0 である. μ に隣接する ZT_{DFT} のピークは 0.7 程度であるので, μ をピークまでシフトすることができれば ZT を大幅に増大させられる可能性がある. P サイトの一部を Si で置換することができれば $x = 0.5$ では μ における ZT_{DFT} は 0.25 程度まで大きくなり, μ は ZT_{DFT} のピークをまたぐので Si の置換量を調整すれば μ を $ZT_{\text{DFT}} \sim 0.7$ のピークまでシフトさせることが可能である.

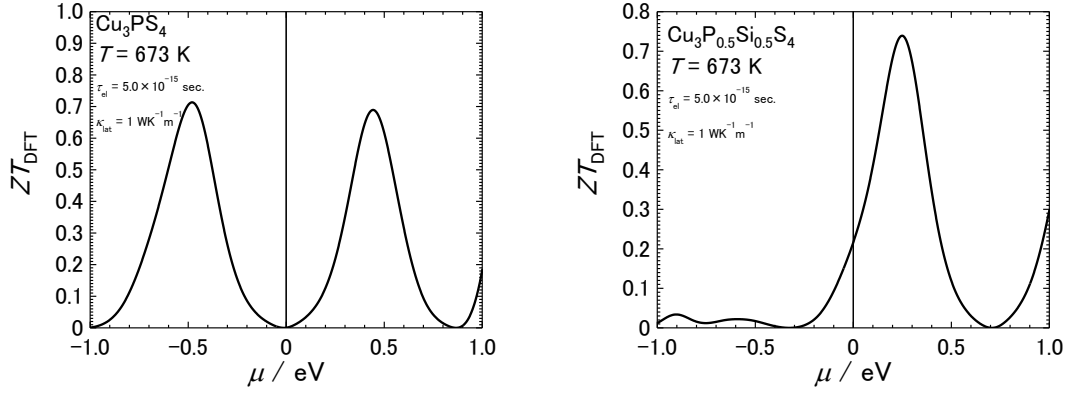


Fig. 160 $\text{Cu}_3\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{S}_4$ ($x = 0, 0.5$) の ZT_{DFT} の μ 依存性

結論

本研究で、実験と第一原理電子状態計算の両面から 3d 遷移金属硫化物 NiSbS, V₄GeS₈, ZnCr₂S₄ の熱電物性について以下のことを明らかにした.

<NiSbS>

- 遷移金属硫化物 NiSbS が室温付近で非常に高い出力因子 PF を示す n 型熱電材料でことを実験と理論の両面から明らかにした.
- NiSbS の高い PF の起源が μ 近傍の擬ギャップ構造であることを明らかにした.

<V₄GeS₈>

- V₄GeS₈ はバンドギャップ $E_g = 0.20(4)$ の狭ギャップ半導体であり, V サイトを Mn で置換することで正孔ドーピングが生じることを明らかにした.
- 電子輸送計算から V₄GeS₈ に電子ドーピングを行うことで ZT が向上する材料の設計指針を確立し, 実際に V サイトを Mn で置換することで V₄GeS₈ に正孔ドーピングを行い ZT を向上させることに成功した.

<ZnCr₂S₄>

- ZnCr₂S₄ は絶縁体的であり, Zn サイトを Ga で置換すると電子ドーピングが生じ半導体的になる n 型硫化物熱電材料であることを明らかにした
- 電子輸送計算より Ga の最適置換量を見積もり材料設計の指針を確立し, ZT を向上させることに成功した

また, 809 種類の硫化物について電子輸送計算を行うことに成功し, 以下のことを明らかにした.

- 評価関数 ZT_{DFT} は高性能熱電材料 Bi₂Te₃, PbTe, SnSe, Cu₁₂Sb₄S₁₃, Cu₂₆V₂Ge₆S₃₂ に対し 0.3-2 程度の高い値を示し, 本研究の実験で良い性能を示さなかった NiSbS では 0.01 以下の低い値を示し, 高性能熱電材料をスクリーニングするうえで有効である. ただし, V₄GeS₈, ZnCr₂S₄ のように ZT_{DFT} ではハイスコアであっても, 実際に ZT が低いものがある.
- $S = 140 - 170 \mu\text{VK}^{-1}$, ローレンツ数 $L = 2.45 \times 10^{-8} \text{V}^2\text{K}^{-2}$, B factor は 0.6 程度のいずれか一つでも満たしていれば ZT が高くなる可能性がある.
- 格子熱伝導率を下げるためできる限り大きな単位胞を持つ材料が好ましいが, 単位格子の体積 $V_{p.c.}$ は 3000 bohr^3 程度が高い ZT を損ねない上限値である.
- 候補材料として Al_{5-x}Zn_xCuS₈, Ga_{2-x}Zn_xSnS₅, MnP_{0.5}Ge_{0.5}S₃, Mn_{0.5}Zn_{0.5}PS₃, Ti₂Cu_{1-x}Zr_xS₄, Zr_{0.5}Ga_{0.5}P₂S₆, Zr_{0.5}P_{2.5}S₆, Zr_{0.5}Al_{0.5}P₂S₆, Cu₃P_{1-x}Si_xS₄ の選定に成功した.

＜実験と計算で合わなかったこと＞

- 電子の緩和時間 τ_{el} , 格子熱伝導率 κ_{lat} を定数として取り扱ったため, ZT の実験値を定量的に計算することはできなかった. ただし, 本研究で評価を行った材料系の多くでは ZT のオーダーは一致する.
- 300 K 以上の高温域では, 熱電能 S の温度依存性は計算値が実験値から外れる傾向があった. これは高温になるに従ってフェルミ分布の分散が大きくなり, 式(20)の積分するエネルギー領域が広がることで緩和時間の温度依存性・エネルギー依存性が顕著になり, 緩和時間近似が成り立たなくなったためと考えられる.

参考文献

- [1] Oregon State University, <http://oregonstate.edu/>.
- [2] T. Shindo et al., 東芝レビュー **63** (2008) 7.
- [3] 坂田亮 編, 「熱電変換工学-基礎と応用-」(リアライズ社, 2001), 第 1 章.
- [4] 坂田亮 編, 「熱電変換工学-基礎と応用-」(リアライズ社, 2001), 第 3 章.
- [5] G. B. Haxel et al., USGS Fact Sheet, 087-02(2002).
- [6] 谷口 彰敏 編, 「熱電変換材料 実用・活用を目指した設計と開発」, (情報機構, 2014).
- [7] K. Suekuni, K. Tsuruta, M. Kunii, H. Nishiate, E. Nishibori, S. Maki, M. Ohta, A. Yamamoto, and M. Koyano, J. Appl. Phys. **113**, 043712 (2013).
- [8] K. Suekuni, F. S. Kim, H. Nishiate, M. Ohta, H. I. Tanaka, and T. Takabatake, Appl. Phys. Lett. **105**, 132107 (2014).
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [10] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [11] T. Ozaki, Phys. Rev., **B 67**, 155108 (2003).
- [12] T. Ozaki, Phys. Rev. **B 67**, 155108, (2003).
- [13] T. Ozaki and H. Kino, Phys. Rev. **B 69**, 195113 (2004).
- [14] <http://www.rs.tus.ac.jp/takahiro/QTWare.html>.
- [15] <http://www.wannier.org/>.
- [16] Georg K.H. Madsena, David J. Singhb, Computer Physics Communications **175**, 67–71(2006).
- [17] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN 2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, ed. by K. Schwarz (Austria: Techn. Universitat, Wien, 2001).
- [18] G. Kresse, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., **54**, 11169–11186 (1996).
- [19] Ziman J. M. 1979 Principles of the Theory of Solids 2nd ed. (Cambridge, U.K.: Cambridge University Press) Chap. 7.4.
- [20] 坂田亮 編, 「熱電変換-基礎と応用-」(裳華房, 2005), 第 2 章.
- [21] Datta S. 1995 Electronic Transport in Mesoscopic System (Cambridge, U.K.: Cambridge University Press) Chap. 2.
- [22] G.K.H.Madsen, J.Am.Chem.Soc., **128**, 12140–12146(2006).
- [23] S. Wang, Z. Wang, W. Setyawan, N. Mingo and S. Curtarolo, Phys. Rev. X, **1**, 021012(2011).
- [24] P. Gorai, P. Parilla, E. S. Toberer and V. Stevanovic, Chem. Mater., **27**, 6213–6221(2015).
- [25] J. Carrete, W. Li, N. Mingo, S. Wang and S. Curtarolo, Phys. Rev. X, **4**, 011019(2014).
- [26] S. Atsuto, T. Atsushi, H. Hiroyuki, T. Koji, C. Laurent, T. Isao, PRL **115**, 205901(2015).
- [27] S. Ju, T. Shiga, L. Feng, Z. Hou, K. Tsuda, J. Shiomi, Physical Review X, **7**, 021024(2017).
- [28] Foecker A J, Jeitschko W, Journal of Solid State Chemistry, **162**, 69-78 (2001).

- [29] Momma K. and Izumi F., J. Appl. Crystallogr. **44**, 1272(2011).
- [30] J. F. Rowland, E. J. Gabe, and S. R. Hall, Can. Mineral. **13**, 188(1975).
- [31] L. J. Cabri, D. C. Harris, and J. M. Stewart, Can. Mineral. **10**, 232(1970).
- [32] L. Pauling, The Characteristics of the Chemical Bond (Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960) 3rd ed., Chap. 7.9.
- [33] Lu X. et al., Adv. Energy Mater. **3**, 342 (2013).
- [34] Ohta M. et al., Acta Materialia **60**, 7232 (2012).
- [35] Ohta M. et al., Journal of ELECTRONIC MATERIALS, Vol. **39**, No. 9, 2117 (2010).
- [36] Ge Zhen-Hua et al., Chem. Commun., **47**, 12697 (2011).
- [37] Zhao L- et al., J. Am. Chem. Soc., **133**, 2047 (2011).
- [38] Biswas K., Adv. Energy Mater., **2**, 634 (2012).
- [39] Tsujii N. et al., Journal of ELECTRONIC MATERIALS, Vol. **43**, No. 6, 2371(2014).
- [40] Ohta M. et al., Journal of ELECTRONIC MATERIALS, Vol. **38**, No. 7, 1287(2009).
- [41] 小林 俊一・大塚 洋一 著,「低温技術 第2版」(東京大学出版会, 1987).
- [42] C. G. Broyden, J. Inst. Math. Appl. **6**, 76 (1970).
- [43] R. Fletcher, Comput. J. **13**, 317 (1970).
- [44] D. Goldfarb, Math. Comput. **24**, 23 (1970).
- [45] D. F. Shanno, Math. Comput. **24**, 647 (1970).
- [46] M. Miyata, T. Ozaki, S. Nishino, and M. Koyano, J. J. Appl. Phys. **56**. (2), 021801 (2017).
- [47] D. Johrendt, Z. Anorg. Allg. Chem. **624**, 952-958 (1998).
- [48] A. Banerjee, N. Adams, J. Simons, R. Shepard, J. Phys. Chem. **89**, 52 (1985).
- [49] P. Csaszar and P. Pulay, J. Mol. Struct. (Theochem) **114**, 31 (1984).
- [50] H. Haeuseler et al., JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY **72**, 324-329(1988).
- [51] ネビル モット,「非晶質材料の電気伝導」(現代工学社, 1988), 第3章.
- [52] <https://materialsproject.org/>
- [53] http://www.jaist.ac.jp/~t-ozaki/vps_pao2013/
- [54] S. Nakajima, J. Phys. Chem. Solids **24**, 479(1963).
- [55] Rogacheva E.I., Krivulkin I.M., Popov V.P., Lobkovskaya T.A., Phys. Status Solidi A, **148**, K65-K67, (1995)
- [56] G. Ding, G. Gao & K. Yao, Scientific Reports **5**, Article number: 9567 (2015).
- [57] M. Yamamoto, P. Technical Journal, **58**, No.3(2012).
- [58] S. N. Girard, J. He, X. Zhou, D. Shoemaker, C. M. Jaworski, C. Uher, V. P. Dravid, J. P. Heremans, and M. G. Kanatzidis, J. Am. Chem. Soc., **133**, 16588–16597(2011).
- [59] Li-Dong Zhao, Shih-Han Lo, Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid & M. G. Kanatzidis, Nature, **508**, 373–377(2014).
- [60] Mähl D., Pickardt J., Reuter B. Z. Anorg. Allg. Chem., **491**, 203-207, (1982).

- [61] Mazurier, A.; Thevet, F.; Jaulmes, S. Structure de pentasulfure de digallium et de dietain, *Acta Crystallographica C* (39,1983-), **39**, 814-816 (1983).
- [62] Ouvrard G., Brec R., Rouxel J., *Mater. Res. Bull.*, **20**, 1181-1189, (1985).
- [63] James A.C.W.P., Goodenough J.B., Clayden N.J., Banks P.M. *Mater. Res. Bull.*, **24**, 143-155, (1989).
- [64] Simon A., Peters K., Peters E.M., Hahn H. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **491**,295-300(1982).
- [65] Marzik J.V., Hsieh A.K., Dwight K., Wold A., *J. Solid State Chem.*, **49**,43-50(1983).

謝辞

本研究は北陸先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科 小矢野幹夫 教授のご指導の下に行われました。

本研究を通じて様々な助言や的確な指摘を頂けたことを深く感謝いたします。また、研究者としての姿勢、意識といった人間性の面でのご指導を頂けたことは貴重な体験でした。また東大物性研 尾崎泰助 教授には、計算科学の初学者であった私に対し、0 から懇切丁寧に OpenMX 等の扱い方をご指導いただきました。また、学会発表などの事で幾度となく貴重なご指導を頂きました。深く感謝御礼致します。

九州大学 末國晃一郎 准教授には、直接の教え子でないにもかかわらず、幾度となく私に研究に関するアドバイスをくださいました。ここに深く御礼申し上げます。

実験を行う際に欠かせない測定装置を管理し、有事の際も手を尽くしてくださった岩崎秀夫教授、液体感材の安定供給に努めてくださった本学液化室の技術職員 木村一郎 氏にも大変お世話になりましたことを感謝いたします。

北陸先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科の前之園信也 教授、石川県工業試験場の豊田丈紫氏、日本触媒 赤塚威夫氏、株式会社白山の皆様、石川県工業試験場の皆様には NEDO を通したディスカッションだけでなく、様々な場面で研究について多大なご指導を賜りました。ここに感謝御礼申し上げます。

本研究室博士課程 西野俊佑氏、アダマンド株式会社 有賀智紀氏、並びに卒業生・現役修士学生一同には実験・物性の基礎についてご指導・助言いただきました。ここに深くお礼申し上げます。

Appendix

スクリーニングで計算した硫化物のリスト

表記例: Nbsite_Cudope_NbSnS2 = 「NbSnS2 の Nb サイトをひとつ Cu で置換した化合物」

mp-???_symmetrized_SOC はファイル名のラベルなので特に意味はない。

Zr_PS3_2_mp-8203_symmetrized_SOC
Psite_Tadope_Ti_PS3_2_mp-13666_symmetrized_SOC
ZrSiS_mp-3938_symmetrized_SOC
ZrP2S7_mp-31014_symmetrized_SOC
Nbsite_Cudope_NbSnS2_mp-9586_symmetrized_SOC
Mnsite_Sdope_Mn_GaS2_2_mp-20025_symmetrized_SOC
Alsite_Sidope_Al5CuS8_mv-16094_symmetrized_SOC
Snsite_Zrdope_Sn_PS3_2_mp-36381_symmetrized_SOC
Zn2GeS4_mp-675748_symmetrized_SOC
Cosite_Sndope_Ga2CoS4_mp-4152_symmetrized_SOC
SnGeS3_mp-5045_symmetrized_SOC
Znsite_Gedope_Zn2GeS4_mp-675748_symmetrized_SOC
Alsite_Tadope_ALPS4_mp-27462_symmetrized_SOC
Gesite_Sdope_Zn2GeS4_mp-675748_symmetrized_SOC
Alsite_Sidope_Al5CuS8_mv-35267_symmetrized_SOC
Zrsite_Sidope_Zr_PS3_2_mp-8203_symmetrized_SOC
NbCu3S4_mp-5621_symmetrized_SOC
Zn2_PS3_3_mp-27656_symmetrized_SOC
Cosite_Sdope_Ga2CoS4_mp-4152_symmetrized_SOC
ALPS4_mp-27462_symmetrized_SOC
Znsite_Sndope_Zn2GeS4_mp-675748_symmetrized_SOC
Psite_Gadope_Ti_PS3_2_mp-13666_symmetrized_SOC
Mnsite_Zndope_Mn_GaS2_2_mp-20025_symmetrized_SOC
Znsite_Sidope_Zn2GeS4_mp-675748_symmetrized_SOC
Cosite_Zrdope_Ga2CoS4_mp-4152_symmetrized_SOC
Zn_GaS2_2_mp-34467_symmetrized_SOC
Cusite_Tadope_GaCuS2_mp-5238_symmetrized_SOC
Crsite_Tidope_CrPS4_mp-542096_symmetrized_SOC
Zn3_PS4_2_mp-30311_symmetrized_SOC
Zn_GaS2_2_mp-5350_symmetrized_SOC
Alsite_Gadope_ALPS4_mp-27462_symmetrized_SOC
Crsite_Cudope_CrPS4_mp-542096_symmetrized_SOC
Mnsite_Nbdope_MnPS3_mp-8613_symmetrized_SOC
Tisite_Tadope_Ti2CuS4_mp-3951_symmetrized_SOC
Gesite_Sidope_Zn2GeS4_mp-675748_symmetrized_SOC
Gasite_Aldope_Ga2Sn2S5_mp-14280_symmetrized_SOC
Snsite_Wdope_NbSnS2_mp-9586_symmetrized_SOC
Ga2Sn2S5_mp-14280_symmetrized_SOC
Nisite_Nbdope_Ti3NiS6_mp-13994_symmetrized_SOC
Psite_Nbdope_Ti_PS3_2_mp-13666_symmetrized_SOC
Psite_Aldope_Sn_PS3_2_mp-36381_symmetrized_SOC
Cusite_Gedope_Ti2CuS4_mp-3951_symmetrized_SOC
Tisite_Zndope_Ti_PS3_2_mp-13666_symmetrized_SOC
Nisite_Tadope_Ni3_SnS_2_mp-5528_symmetrized_SOC
Tisite_Sndope_Ti_PS3_2_mp-13666_symmetrized_SOC
Snsite_Zndope_Ga2Sn2S5_mp-14280_symmetrized_SOC
Snsite_Sidope_Sn_PS3_2_mp-36381_symmetrized_SOC
Snsite_Gedope_Ga2Sn2S5_mp-14280_symmetrized_SOC
Fesite_Codope-Ta9_FeS3_2_mp-3652_symmetrized_SOC
AlCuS2_mp-4979_symmetrized_SOC
Tisite_Gedope_Ti3NiS6_mp-13994_symmetrized_SOC
Mnsite_Sndope_Mn_GaS2_2_mp-20025_symmetrized_SOC
Gesite_Zrdope_Zn2GeS4_mp-675748_symmetrized_SOC
CuBS2_mp-12954_symmetrized_SOC
Znsite_Zrdope_Zn2GeS4_mp-675748_symmetrized_SOC
Tisite_Fedope_Ti_PS3_2_mp-13666_symmetrized_SOC
Psite_Tadope_ALPS4_mp-27462_symmetrized_SOC
Gesite_Tidope_Zn2GeS4_mp-675748_symmetrized_SOC
Crsite_Sdope_Nb4CrS8_mv-5306_symmetrized_SOC
Mnsite_Pdope_MnPS3_mv-8613_symmetrized_SOC
Tisite_Zrdope_Ti3NiS6_mp-13994_symmetrized_SOC
Cusite_Gadope_Ti_CuS_4_mp-29091_symmetrized_SOC
Psite_Aldope_Ti_PS3_2_mp-13666_symmetrized_SOC
Alsite_Pdope_ALPS4_mp-27462_symmetrized_SOC
Ssite_Aldope_Sn_PS3_2_mp-36381_symmetrized_SOC
Cusite_Nbdope_GaCuS2_mp-5238_symmetrized_SOC
Znsite_Aldope_Zn2GeS4_mp-675748_symmetrized_SOC
Gasite_Codope_Mn_GaS2_2_mp-20025_symmetrized_SOC
Cusite_Modope_Ti_CuS_4_mp-29091_symmetrized_SOC
Psite_Vdope_CrPS4_mv-542096_symmetrized_SOC
Nisite_Wdope_Ti3NiS6_mv-13994_symmetrized_SOC
Gesite_Sndope_Zn2GeS4_mv-675748_symmetrized_SOC
Gasite_Sidope_GaCuS2_mv-5238_symmetrized_SOC
Snsite_Sidope_Ga2Sn2S5_mv-14280_symmetrized_SOC
Tisite_Zrdope_Ti_PS3_2_mv-13666_symmetrized_SOC
Cusite_Crdope_GaCuS2_mv-5238_symmetrized_SOC
Nisite_Pdope_Ti3NiS6_mv-13993_symmetrized_SOC
Snsite_Sdope_Sn_PS3_2_mv-36381_symmetrized_SOC
Snsite_Sidope_SnGeS3_mv-5045_symmetrized_SOC
Mnsite_Tidope-Ta4MnS8_mv-3581_symmetrized_SOC
Znsite_Tidope_Zn2GeS4_mv-675748_symmetrized_SOC
Cosite_Zndope_Ga2CoS4_mv-4152_symmetrized_SOC
Mnsite_Tadope_Mn_GaS2_2_mv-20025_symmetrized_SOC
Nb_PS4_2_mv-28130_symmetrized_SOC
Cosite_Wdope_Co2NiS4_mv-22658_symmetrized_SOC
Fesite_Tidope-Ta9_FeS3_2_mv-3652_symmetrized_SOC
Gasite_Gedope_Mn_GaS2_2_mv-20025_symmetrized_SOC
Cusite_Crdope_Ti_CuS_4_mv-29091_symmetrized_SOC
Nisite_Vdope_Ni3_SnS_2_mv-5528_symmetrized_SOC
Snsite_Tidope_Sn_PS3_2_mv-36381_symmetrized_SOC
Tisite_Vdope_Ti2CuS4_mv-3951_symmetrized_SOC
Tisite_Pdope_Ti3NiS6_mv-13993_symmetrized_SOC
Ta9_NiS3_2_mv-3824_symmetrized_SOC
Snsite_Sdope_Ga2Sn2S5_mv-14280_symmetrized_SOC
V2NiS4_mv-4909_symmetrized_SOC
Ti_PS3_2_mv-13666_symmetrized_SOC
Cusite_Nbdope_Cu3PS4_mv-3934_symmetrized_SOC
Znsite_Gadope_Zn2GeS4_mv-675748_symmetrized_SOC
Alsite_Gedope_Al5CuS8_mv-16094_symmetrized_SOC
Fesite_Gedope-Ta4FeS8_mv-554416_symmetrized_SOC
Nnsite_Sidope_ZrSnS3_mv-17324_symmetrized_SOC
Psite_Fedope_Cu3PS4_mv-3934_symmetrized_SOC
Tisite_Gedope_Ti_PS3_2_mv-13666_symmetrized_SOC
Snsite_Pdope_SnGeS3_mv-5045_symmetrized_SOC
Crsite_Zrdope_CrPS4_mv-542096_symmetrized_SOC
Nisite_Cudope_Co2NiS4_mv-22658_symmetrized_SOC
Alsite_Gedope_Al5CuS8_mv-35267_symmetrized_SOC
Nisite_Tadope_Ti3NiS6_mv-13994_symmetrized_SOC
Cusite_Aldope_Cu3PS4_mv-3934_symmetrized_SOC
Gesite_Tadope_Zn2GeS4_mv-675748_symmetrized_SOC
Psite_Cudope_Ti_PS3_2_mv-13666_symmetrized_SOC
Gesite_Fedope_Zn2GeS4_mv-675748_symmetrized_SOC
Cosite_Gedope_Ga2CoS4_mv-4152_symmetrized_SOC
Mnsite_Gedope_Mn_GaS2_2_mv-20025_symmetrized_SOC
Nb_PS4_2_mv-559923_symmetrized_SOC
Mnsite_Nbdope_Mn_GaS2_2_mv-20025_symmetrized_SOC
Psite_Codope_Cu3PS4_mv-3934_symmetrized_SOC
Fesite_Sndope-Ta9_FeS3_2_mv-3652_symmetrized_SOC
Nisite_Sdope_Ti3NiS6_mv-13994_symmetrized_SOC
Znsite_Modope_Zn2GeS4_mv-675748_symmetrized_SOC
Gasite_Codope_GaCuS2_mv-5238_symmetrized_SOC
Ga2CoS4_mv-4152_symmetrized_SOC

Mnsite_Codope_Mn_GaS2_2_mp-20025_symmetrized_SOC
Nisite_Zndope_Ni3_SnS_2_mp-5528_symmetrized_SOC
Al5CuS8_mvc-16094_symmetrized_SOC
Al5CuS8_mp-35267_symmetrized_SOC
Gasite_Pdope_Ga2Sn2S5_mp-14280_symmetrized_SOC
Snsite_Tadope_Sn_PS3_2_mp-36381_symmetrized_SOC
Gasite_Nidope_Mn_GaS2_2_mp-20025_symmetrized_SOC
Psite_Vdope_Ti_PS3_2_mp-13666_symmetrized_SOC
Crsite_Vdope_CrPS4_mp-542096_symmetrized_SOC
Gasite_Zndope_Mn_GaS2_2_mp-20025_symmetrized_SOC
Sn_PS3_2_mp-36381_symmetrized_SOC
Psite_Cudope_Cu3PS4_mp-3934_symmetrized_SOC
Psite_Tadope_Cu3PS4_mp-3934_symmetrized_SOC
Nisite_Codope_Ti3NiS6_mp-13993_symmetrized_SOC
Psite_Mndope_CrPS4_mp-542096_symmetrized_SOC
Nisite_Zrdope_Ti3NiS6_mp-13994_symmetrized_SOC
Zrsite_Sidope_ZrSnS3_mp-17324_symmetrized_SOC
Nisite_Wdope_Ni3_SnS_2_mp-5528_symmetrized_SOC
Cusite_Aldope_GaCuS2_mp-5238_symmetrized_SOC
Crsite_Vdope_Nb4CrS8_mp-5306_symmetrized_SOC
Snsite_Vdope_NbSnS2_mp-9586_symmetrized_SOC
Tasite_Cudope-TaSnS2_mp-4538_symmetrized_SOC
Alsite_Codope_ALPS4_mp-27462_symmetrized_SOC
Mnsite_Mndope_MnPS3_mp-8613_symmetrized_SOC
Nisite_Sidope_Ti3NiS6_mp-13994_symmetrized_SOC
Cusite_Tadope_Cu3PS4_mp-3934_symmetrized_SOC
Nbsite_Wdope_NbSnS2_mp-9586_symmetrized_SOC
Tasite_Aldope_Ta9_FeS3_2_mp-3652_symmetrized_SOC
Cusite_Sidope_Ti2CuS4_mp-3951_symmetrized_SOC
Mnsite_Sdope_MnPS3_mp-8613_symmetrized_SOC
Gasite_Aldope_GaCuS2_mp-5238_symmetrized_SOC
Nbsite_Aldope_Nb2PS10_mp-648932_symmetrized_SOC
Cu3PS4_mp-3934_symmetrized_SOC
Znsite_Crdope_Zn2GeS4_mp-675748_symmetrized_SOC
Nbsite_Vdope_NbSnS2_mp-9586_symmetrized_SOC
Psite_Mndope_Ti_PS3_2_mp-13666_symmetrized_SOC
Tasite_Sdope_Ta9_FeS3_2_mp-3652_symmetrized_SOC
Cosite_Sidope_Co2NiS4_mp-22658_symmetrized_SOC
Nisite_Modope_Ti3NiS6_mp-13994_symmetrized_SOC
Nisite_Zrdope_Ni3_SnS_2_mp-5528_symmetrized_SOC
Alsite_Sidope_ALPS4_mp-27462_symmetrized_SOC
Mnsite_Wdope-Ta4MnS8_mp-3581_symmetrized_SOC
Alsite_Sndope_Al5CuS8_mvc-16094_symmetrized_SOC
Fesite_Cudope-Ta4FeS8_mp-554416_symmetrized_SOC
Alsite_Sndope_Al5CuS8_mp-35267_symmetrized_SOC
Tisite_Vdope_Ti3NiS6_mp-13994_symmetrized_SOC
Fesite_Nidope-Ta9_FeS3_2_mp-3652_symmetrized_SOC
Alsite_Vdope_ALPS4_mp-27462_symmetrized_SOC
Cusite_Pdope_GaCuS2_mp-5238_symmetrized_SOC
Tasite_Pdope-Ta9_FeS3_2_mp-3652_symmetrized_SOC
ZrSnS3_mp-17324_symmetrized_SOC
Cosite_Pdope_Ga2CoS4_mp-4152_symmetrized_SOC
Nbsite_Zndope_Nb4CrS8_mp-5306_symmetrized_SOC
Gasite_Tadope_Mn_GaS2_2_mp-20025_symmetrized_SOC
Cosite_Gadope_Co2NiS4_mp-22658_symmetrized_SOC
Snsite_Cudope_NbSnS2_mp-9586_symmetrized_SOC
Tisite_Gedope_Ti3NiS6_mp-13993_symmetrized_SOC
Nisite_Modope_Ni3_SnS_2_mp-5528_symmetrized_SOC
Crsite_Zrdope_Nb4CrS8_mp-5306_symmetrized_SOC
Gasite_Vdope_Mn_GaS2_2_mp-20025_symmetrized_SOC
Gasite_Nbdope_GaCuS2_mp-5238_symmetrized_SOC
Nisite_Codope_Ti3NiS6_mp-13994_symmetrized_SOC
Cosite_Aldope_Co2NiS4_mp-22658_symmetrized_SOC
Psite_Wdope_Sn_PS3_2_mp-36381_symmetrized_SOC
Gasite_Vdope_GaCuS2_mp-5238_symmetrized_SOC
Gasite_Cudope_GaCuS2_mp-5238_symmetrized_SOC
Cosite_Gedope_Co2NiS4_mp-22658_symmetrized_SOC
Gasite_Mndope_GaCuS2_mp-5238_symmetrized_SOC
Psite_Nbdope_ALPS4_mp-27462_symmetrized_SOC
Nisite_Aldope_Ni3_SnS_2_mp-5528_symmetrized_SOC
Tisite_Modope_Ti3NiS6_mp-13994_symmetrized_SOC
Crsite_Nbdope_CrPS4_mp-542096_symmetrized_SOC
Gasite_Codope_Ga2CoS4_mp-4152_symmetrized_SOC
Psite_Sdope_CrPS4_mp-542096_symmetrized_SOC
Nisite_Fedope_Ti3NiS6_mp-13993_symmetrized_SOC
Fesite_Sdope-Ta9_FeS3_2_mp-3652_symmetrized_SOC
Nisite_Nbdope_Ni3_SnS_2_mp-5528_symmetrized_SOC
Snsite_Gedope_NbSnS2_mp-9586_symmetrized_SOC
Alsite_Pdope_Al5CuS8_mp-35267_symmetrized_SOC
Alsite_Nidope_Al5CuS8_mp-35267_symmetrized_SOC
Cusite_Sidope_Ti_CuS_4_mp-29091_symmetrized_SOC
Snsite_Pdope_Sn_PS3_2_mp-36381_symmetrized_SOC
Alsite_Pdope_Al5CuS8_mvc-16094_symmetrized_SOC
Snsite_Gedope_Sn_PS3_2_mp-36381_symmetrized_SOC
Nisite_Mndope_Sn_PS3_2_mp-36381_symmetrized_SOC
Mnsite_Zrdope-Ta4MnS8_mp-3581_symmetrized_SOC
Nbsite_Modope_NbSnS2_mp-9586_symmetrized_SOC
Alsite_Nbdope_ALPS4_mp-27462_symmetrized_SOC
Psite_Cudope_CrPS4_mp-542096_symmetrized_SOC
Alsite_Nidope_Al5CuS8_mvc-16094_symmetrized_SOC
Znsite_Tadope_Zn2GeS4_mp-675748_symmetrized_SOC
Cosite_Tidope_Ga2CoS4_mp-4152_symmetrized_SOC
Snsite_Aldope_NbSnS2_mp-9586_symmetrized_SOC
Zrsite_Sndope_ZrSnS3_mp-17324_symmetrized_SOC
Gasite_Aldope_Ga2CoS4_mp-4152_symmetrized_SOC
Snsite_Codope_NbSnS2_mp-9586_symmetrized_SOC
Psite_Sdope_Sn_PS3_2_mp-36381_symmetrized_SOC
Snsite_Gedope_ZrSnS3_mp-17324_symmetrized_SOC
Nisite_Fedope_Ti3NiS6_mp-13994_symmetrized_SOC
Gasite_Pdope_GaCuS2_mp-5238_symmetrized_SOC
Nisite_Crdope_Ti3NiS6_mp-13994_symmetrized_SOC
Tisite_Sidope_Ti3NiS6_mp-13993_symmetrized_SOC
Cosite_Sndope_Co2NiS4_mp-22658_symmetrized_SOC
Mnsite_Tidope_Mn_GaS2_2_mp-20025_symmetrized_SOC
Tisite_Tadope_Ti3NiS6_mp-13994_symmetrized_SOC
Gasite_Cudope_Mn_GaS2_2_mp-20025_symmetrized_SOC
Nisite_Sidope_Ti3NiS6_mp-13993_symmetrized_SOC
Gasite_Cudope_Ga2CoS4_mp-4152_symmetrized_SOC
Znsite_Wdope_Zn2GeS4_mp-675748_symmetrized_SOC
Zrsite_Tidope_Zr_PS3_2_mp-8203_symmetrized_SOC
Cusite_Codope_GaCuS2_mp-5238_symmetrized_SOC
Cusite_Pdope_Cu3PS4_mp-3934_symmetrized_SOC
Psite_Tidope_MnPS3_mp-8613_symmetrized_SOC
Cosite_Wdope_Ga2CoS4_mp-4152_symmetrized_SOC
Gasite_Crdope_Ga2CoS4_mp-4152_symmetrized_SOC
Tisite_Sdope_Ti3NiS6_mp-13993_symmetrized_SOC
Mnsite_Wdope_Mn_GaS2_2_mp-20025_symmetrized_SOC
Alsite_Sdope_Al5CuS8_mvc-16094_symmetrized_SOC
Psite_Mndope_Cu3PS4_mp-3934_symmetrized_SOC
Snsite_Zndope_ZrSnS3_mp-17324_symmetrized_SOC
Tasite_Crdope-Ta4MnS8_mp-3581_symmetrized_SOC
Gesite_Nbdope_Zn2GeS4_mp-675748_symmetrized_SOC
Psite_Cudope_Nb2PS10_mp-648932_symmetrized_SOC
Mn_GaS2_2_mp-20025_symmetrized_SOC
Cusite_Crdope_Cu3PS4_mp-3934_symmetrized_SOC
Cosite_Mndope_Ga2CoS4_mp-4152_symmetrized_SOC
Psite_Mndope_ALPS4_mp-27462_symmetrized_SOC
Cosite_Tidope_Co2NiS4_mp-22658_symmetrized_SOC
Nisite_Tidope_Ni3_SnS_2_mp-5528_symmetrized_SOC
Psite_Modope_MnPS3_mp-8613_symmetrized_SOC
Alsite_Tadope_Al5CuS8_mvc-16094_symmetrized_SOC
Gasite_Vdope_Mn_GaS2_2_mp-20025_symmetrized_SOC
Nisite_Pdope_Ti3NiS6_mp-13994_symmetrized_SOC
Fesite_Cudope-Ta9_FeS3_2_mp-3652_symmetrized_SOC
Psite_Sdope_ALPS4_mp-27462_symmetrized_SOC
Gasite_Mndope_Mn_GaS2_2_mp-20025_symmetrized_SOC
Alsite_Tadope_Al5CuS8_mp-35267_symmetrized_SOC
Znsite_Mndope_Zn2GeS4_mp-675748_symmetrized_SOC
Tasite_Pdope-Ta4MnS8_mp-3581_symmetrized_SOC
Nbsite_Aldope_NbSnS2_mp-9586_symmetrized_SOC
Gasite_Sndope_GaCuS2_mp-5238_symmetrized_SOC
Cosite_Nidope_Co2NiS4_mp-22658_symmetrized_SOC
Snsite_Pdope_Ga2Sn2S5_mp-14280_symmetrized_SOC
Psite_Nbdope_Cu3PS4_mp-3934_symmetrized_SOC
VCu3S4_mp-3762_symmetrized_SOC
Tisite_Sidope_Ti3NiS6_mp-13994_symmetrized_SOC

Zrsite_Gedope_ZrSnS3 mp-17324_symmetrized_SOC
 Gasite_Modope_Mn_GaS2_2 mp-20025_symmetrized_SOC
 Nisite_Crdope_Ti3NiS6 mp-13993_symmetrized_SOC
 Zrsite_Wdope_ZrSnS3 mp-17324_symmetrized_SOC
 Nbsite_Vdope_Mn_NbS2_3 mp-10199_symmetrized_SOC
 Cosite_Zndope_Co2NiS4 mp-22658_symmetrized_SOC
 Cusite_Mndope_Cu3PS4 mp-3934_symmetrized_SOC
 Psite_Nbdope_Sn_PS3_2 mp-36381_symmetrized_SOC
 Crsite_Vdope_Nb4CrS8 mp-5306_symmetrized_SOC
 Snsite_Nidope_NbSnS2 mp-9586_symmetrized_SOC
 Tisite_Zrdope_Ti3NiS6 mp-13993_symmetrized_SOC
 Alsite_Crdope_Al5CuS8 mp-35267_symmetrized_SOC
 Tisite_Nbdope_Ti3NiS6 mp-13994_symmetrized_SOC
 Tisite_Wdope_Ti3NiS6 mp-13994_symmetrized_SOC
 Snsite_Nbdope_Ga2Sn2S5 mp-14280_symmetrized_SOC
 Crsite_Tadope_CrPS4 mp-542096_symmetrized_SOC
 Cusite_Nidope_GaCuS2 mp-5238_symmetrized_SOC
 Psite_Sdope_Ti_PS3_2 mp-13666_symmetrized_SOC
 Znsite_Pdope_Zn2GeS4 mp-675748_symmetrized_SOC
 Nisite_Modope_Ti3NiS6 mp-13993_symmetrized_SOC
 Nisite_Tidope_Ti3NiS6 mp-13993_symmetrized_SOC
 Psite_Crdope_Sn_PS3_2 mp-36381_symmetrized_SOC
 Zrsite_Zndope_ZrSnS3 mp-17324_symmetrized_SOC
 Crsite_Gedope_CrPS4 mp-542096_symmetrized_SOC
 Nb3VS6 mp-15958_symmetrized_SOC
 Nisite_Wdope_Ti3NiS6 mp-13993_symmetrized_SOC
 Snsite_Sdope_NbSnS2 mp-9586_symmetrized_SOC
 Cusite_Wdope_GaCuS2 mp-5238_symmetrized_SOC
 Nisite_Tidope_Ti3NiS6 mp-13994_symmetrized_SOC
 Snsite_Zndope_NbSnS2 mp-9586_symmetrized_SOC
 Cusite_Sdope_GaCuS2 mp-5238_symmetrized_SOC
 Gasite_Sdope_Mn_GaS2_2 mp-20025_symmetrized_SOC
 Psite_Cudope_Nb_PS4_2 mp-28130_symmetrized_SOC
 Gasite_Tadope_GaCuS2 mp-5238_symmetrized_SOC
 Gasite_Tidope_Mn_GaS2_2 mp-20025_symmetrized_SOC
 Nbsite_Wdope_Nb4CrS8 mp-5306_symmetrized_SOC
 Tasite_Sdope-Ta4MnS8 mp-3581_symmetrized_SOC
 Alsite_Crdope_Al5CuS8 mvc-16094_symmetrized_SOC
 Fesite_Nbdope-Ta9_FeS3_2 mp-3652_symmetrized_SOC
 Zrsite_Crdope_ZrSnS3 mp-17324_symmetrized_SOC
 Psite_Nbdope_MnPS3 mp-8613_symmetrized_SOC
 Crsite_Sdope_CrPS4 mp-542096_symmetrized_SOC
 Fesite_Zndope-Ta4FeS8 mp-554416_symmetrized_SOC
 Psite_Zndope_Cu3PS4 mp-3934_symmetrized_SOC
 Nisite_Zrdope_Ti3NiS6 mp-13993_symmetrized_SOC
 Fesite_Modope-Ta9_FeS3_2 mp-3652_symmetrized_SOC
 ZrGeS mp-4997_symmetrized_SOC
 Psite_Zrdope_Sn_PS3_2 mp-36381_symmetrized_SOC
 Nisite_Crdope_Ni3_SnS_2 mp-5528_symmetrized_SOC
 Tisite_Nidope_Ti_PS3_2 mp-13666_symmetrized_SOC
 Cusite_Sdope_Ti2CuS4 mp-3951_symmetrized_SOC
 Cusite_Sdope_Cu3PS4 mp-3934_symmetrized_SOC
 Mnsite_Cudope-Ta4MnS8 mp-3581_symmetrized_SOC
 Alsite_Nbdope_Al5CuS8 mvc-16094_symmetrized_SOC
 Fesite_Sidope-Ta9_FeS3_2 mp-3652_symmetrized_SOC
 Cosite_Modope_Co2NiS4 mp-22658_symmetrized_SOC
 Znsite_Codope_Zn2GeS4 mp-675748_symmetrized_SOC
 Crsite_Fedope_Nb4CrS8 mp-5306_symmetrized_SOC
 Nisite_Cudope_Ti3NiS6 mp-13994_symmetrized_SOC
 Mn_NbS2_3 mp-10199_symmetrized_SOC
 Tasite_Zndope-Ta4FeS8 mp-554416_symmetrized_SOC
 Gasite_Nbdope_Mn_GaS2_2 mp-20025_symmetrized_SOC
 Zrsite_Gadope_ZrSnS3 mp-17324_symmetrized_SOC
 Tisite_Sndope_Ti3NiS6 mp-13993_symmetrized_SOC
 Alsite_Nbdope_Al5CuS8 mp-35267_symmetrized_SOC
 Cusite_Zrdope_GaCuS2 mp-5238_symmetrized_SOC
 Crsite_Nbdope_Nb4CrS8 mp-5306_symmetrized_SOC
 Nisite_Aldope_Ti3NiS6 mp-13993_symmetrized_SOC
 Tasite_Modope-Ta4MnS8 mp-3581_symmetrized_SOC
 Nbsite_Nidope_NbSnS2 mp-9586_symmetrized_SOC
 Tasite_Gedope-Ta4MnS8 mp-3581_symmetrized_SOC
 Nisite_Fedope_Co2NiS4 mp-22658_symmetrized_SOC
 Gasite_Sidope_Ga2CoS4 mp-4152_symmetrized_SOC
 Snsite_Zndope_NbSnS2 mp-9586_symmetrized_SOC
 Gasite_Vdope_Ga2Sn2S5 mp-14280_symmetrized_SOC
 Nbsite_Gedope_NbSnS2 mp-9586_symmetrized_SOC
 Cusite_Vdope_Ti_CuS_4 mp-29091_symmetrized_SOC
 Gasite_Zrdope_Mn_GaS2_2 mp-20025_symmetrized_SOC
 Gasite_Wdope_Ga2CoS4 mp-4152_symmetrized_SOC
 Cusite_Gadope_Cu3PS4 mp-3934_symmetrized_SOC
 Snsite_Tidope_NbSnS2 mp-9586_symmetrized_SOC
 Cusite_Pdope_Ti2CuS4 mp-3951_symmetrized_SOC
 Snsite_Modope_Sn_PS3_2 mp-36381_symmetrized_SOC
 Nbsite_Sdope_NbSnS2 mp-9586_symmetrized_SOC
 Tisite_Wdope_Ti3NiS6 mp-13993_symmetrized_SOC
 Gasite_Nidope_GaCuS2 mp-5238_symmetrized_SOC
 Snsite_Codope_Sn_PS3_2 mp-36381_symmetrized_SOC
 Cusite_Gedope_Cu3PS4 mp-3934_symmetrized_SOC
 Snsite_Nbdope_NbSnS2 mp-9586_symmetrized_SOC
 Nisite_Sdope_Ni3_SnS_2 mp-5528_symmetrized_SOC
 Gasite_Sdope_Ga2CoS4 mp-4152_symmetrized_SOC
 Psite_Aldope_ALPS4 mp-27462_symmetrized_SOC
 Gasite_Zrdope_GaCuS2 mp-5238_symmetrized_SOC
 Cosite_Tadope_Co2NiS4 mp-22658_symmetrized_SOC
 Cosite_Nbdope_Co2NiS4 mp-22658_symmetrized_SOC
 Gasite_Gedope_Ga2Sn2S5 mp-14280_symmetrized_SOC
 Nbsite_Sndope_NbSnS2 mp-9586_symmetrized_SOC
 Psite_Nidope_Cu3PS4 mp-3934_symmetrized_SOC
 Tasite_Cudope-Ta4MnS8 mp-3581_symmetrized_SOC
 Tasite_Wdope-Ta9_FeS3_2 mp-3652_symmetrized_SOC
 Cusite_Vdope_Ti2CuS4 mp-3951_symmetrized_SOC
 Psite_Crdope_CrPS4 mp-542096_symmetrized_SOC
 Tisite_Sdope_Ti3NiS6 mp-13994_symmetrized_SOC
 Mnsite_Gadope_Mn_GaS2_2 mp-20025_symmetrized_SOC
 Tisite_Cudope_Ti3NiS6 mp-13993_symmetrized_SOC
 Nisite_Sndope_Ni3_SnS_2 mp-5528_symmetrized_SOC
 Tisite_Sndope_Ti3NiS6 mp-13994_symmetrized_SOC
 Crsite_Zndope_CrPS4 mp-542096_symmetrized_SOC
 Nisite_Vdope_Ti3NiS6 mp-13994_symmetrized_SOC
 Tasite_Nbdope-Ta4MnS8 mp-3581_symmetrized_SOC
 Psite_Zndope_Ti_PS3_2 mp-13666_symmetrized_SOC
 Fesite_Pdope-Ta9_FeS3_2 mp-3652_symmetrized_SOC
 Tasite_Modope-Ta9_FeS3_2 mp-3652_symmetrized_SOC
 Snsite_Pdope_NbSnS2 mp-9586_symmetrized_SOC
 Zrsite_Codope_ZrSnS3 mp-17324_symmetrized_SOC
 Tasite_Zndope-Ta9_FeS3_2 mp-3652_symmetrized_SOC
 Snsite_Fedope_Sn_PS3_2 mp-36381_symmetrized_SOC
 Cusite_Mndope_Ti_CuS_4 mp-29091_symmetrized_SOC
 Tasite_Mndope-Ta4MnS8 mp-3581_symmetrized_SOC
 Ta4MnS8 mp-3581_symmetrized_SOC
 Nisite_Pdope_Ni3_SnS_2 mp-5528_symmetrized_SOC
 Cosite_Gadope_Ga2CoS4 mp-4152_symmetrized_SOC
 Tasite_Sndope-Ta4MnS8 mp-3581_symmetrized_SOC
 Mn_NbS2_4 mp-3669_symmetrized_SOC
 Nisite_Nbdope_Ti3NiS6 mp-13993_symmetrized_SOC
 Nb3FeS6 mp-22613_symmetrized_SOC
 Nisite_Mndope_Ti3NiS6 mp-13994_symmetrized_SOC
 Tasite_Vdope-Ta4MnS8 mp-3581_symmetrized_SOC
 Nisite_Vdope_Ti3NiS6 mp-13993_symmetrized_SOC
 Cusite_Gadope_Ti2CuS4 mp-3951_symmetrized_SOC
 Crsite_Tadope_Nb4CrS8 mp-5306_symmetrized_SOC
 Snsite_Aldope_Ga2Sn2S5 mp-14280_symmetrized_SOC
 Tisite_Crdope_Ti3NiS6 mp-13993_symmetrized_SOC
 Tasite_Cudope-Ta4FeS8 mp-554416_symmetrized_SOC
 Nisite_Mndope_Co2NiS4 mp-22658_symmetrized_SOC
 Snsite_Zrdope_NbSnS2 mp-9586_symmetrized_SOC
 Fesite_Crdope-Ta9_FeS3_2 mp-3652_symmetrized_SOC
 Crsite_Mndope_CrPS4 mp-542096_symmetrized_SOC
 Psite_Vdope_MnPS3 mp-8613_symmetrized_SOC
 Mnsite_Tadope-Ta4MnS8 mp-3581_symmetrized_SOC
 Alsite_Gadope_Al5CuS8 mp-35267_symmetrized_SOC
 Alsite_Gadope_Al5CuS8 mvc-16094_symmetrized_SOC
 Tasite_Wdope-Ta4MnS8 mp-3581_symmetrized_SOC
 Psite_Codope_Ti_PS3_2 mp-13666_symmetrized_SOC
 Gasite_Tadope_Ga2CoS4 mp-4152_symmetrized_SOC
 Tisite_Nidope_Ti3NiS6 mp-13993_symmetrized_SOC
 Snsite_Sidope_NbSnS2 mp-9586_symmetrized_SOC
 Gasite_Vdope_Ga2Sn2S5 mp-14280_symmetrized_SOC
 Nbsite_Gedope_NbSnS2 mp-9586_symmetrized_SOC
 Cusite_Vdope_Ti_CuS_4 mp-29091_symmetrized_SOC
 Gasite_Zrdope_Mn_GaS2_2 mp-20025_symmetrized_SOC
 Gasite_Wdope_Ga2CoS4 mp-4152_symmetrized_SOC
 Cusite_Gadope_Cu3PS4 mp-3934_symmetrized_SOC
 Snsite_Tidope_NbSnS2 mp-9586_symmetrized_SOC
 Cusite_Pdope_Ti2CuS4 mp-3951_symmetrized_SOC
 Snsite_Modope_Sn_PS3_2 mp-36381_symmetrized_SOC
 Nbsite_Sdope_NbSnS2 mp-9586_symmetrized_SOC
 Tisite_Wdope_Ti3NiS6 mp-13993_symmetrized_SOC
 Gasite_Nidope_GaCuS2 mp-5238_symmetrized_SOC
 Snsite_Codope_Sn_PS3_2 mp-36381_symmetrized_SOC
 Cusite_Gedope_Cu3PS4 mp-3934_symmetrized_SOC

Gasite_Pdope_Ga2CoS4_mp-4152_symmetrized_SOC
 Nisite_Mndope_Ni3_SnS_2_mp-5528_symmetrized_SOC
 Cusite_Fedope_GaCuS2_mp-5238_symmetrized_SOC
 Psite_Nidope_Ti_PS3_2_mp-13666_symmetrized_SOC
 Tisite_Nbdope_Ti3NiS6_mp-13993_symmetrized_SOC
 Cusite_Modope_GaCuS2_mp-5238_symmetrized_SOC
 Gesite_Codope_Zn2GeS4_mp-675748_symmetrized_SOC
 Tisite_Vdope_Ti3NiS6_mp-13993_symmetrized_SOC
 Psite_Nbdope_CrPS4_mp-542096_symmetrized_SOC
 Crsite_Aldope_Nb4CrS8_mp-5306_symmetrized_SOC
 Cusite_Aldope_Ti2CuS4_mp-3951_symmetrized_SOC
 Cusite_Gedope_Ti_CuS_4_mp-29091_symmetrized_SOC
 CrPS4_mp-542096_symmetrized_SOC
 Gesite_Zndope_Zn2GeS4_mp-675748_symmetrized_SOC
 Fesite_Gedope-Ta9_FeS3_2_mp-3652_symmetrized_SOC
 Ssite_Pdope_Sn_PS3_2_mp-36381_symmetrized_SOC
 Ti3NiS6_mp-13994_symmetrized_SOC
 Snsite_Tadope_NbSnS2_mp-9586_symmetrized_SOC
 Tisite_Wdope_Ti2CuS4_mp-3951_symmetrized_SOC
 Crsite_Nidope_Nb4CrS8_mp-5306_symmetrized_SOC
 GaCuS2_mp-5238_symmetrized_SOC
 Alsit_Sndope_ALPS4_mp-27462_symmetrized_SOC
 Nbsite_Vdope_Nb4CrS8_mp-5306_symmetrized_SOC
 Cusite_Zndope_Ti3NiS6_mp-13994_symmetrized_SOC
 Tisite_Modope_Ti_PS3_2_mp-13666_symmetrized_SOC
 Cosite_Modope_Ga2CoS4_mp-4152_symmetrized_SOC
 Cusite_Modope_Cu3PS4_mp-3934_symmetrized_SOC
 Cosite_Aldope_Ga2CoS4_mp-4152_symmetrized_SOC
 Mnsite_Aldope_Mn_GaS2_2_mp-20025_symmetrized_SOC
 Mnsite_Modope_Mn_GaS2_2_mp-20025_symmetrized_SOC
 Gasite_Crdope_Mn_GaS2_2_mp-20025_symmetrized_SOC
 Tisite_Cudope_Ti3NiS6_mp-13994_symmetrized_SOC
 Snsite_Zrdope_Ga2Sn2S5_mp-14280_symmetrized_SOC
 Nisite_Zndope_Ti3NiS6_mp-13994_symmetrized_SOC
 Tasite_Sidope-Ta9_FeS3_2_mp-3652_symmetrized_SOC
 Tasite_Sndope-Ta9_FeS3_2_mp-3652_symmetrized_SOC
 Cusite_Zndope_GaCuS2_mp-5238_symmetrized_SOC
 Nisite_Gedope_Ti3NiS6_mp-13994_symmetrized_SOC
 Gasite_Sdope_GaCuS2_mp-5238_symmetrized_SOC
 Tasite_Gadope-Ta4MnS8_mp-3581_symmetrized_SOC
 Mnsite_Gedope_MnPS3_mp-8613_symmetrized_SOC
 Gasite_Gedope_Ga2CoS4_mp-4152_symmetrized_SOC
 Gasite_Tidope_GaCuS2_mp-5238_symmetrized_SOC
 Fesite_Mndope_Nb4CrS8_mp-5306_symmetrized_SOC
 Crsite_Gadope_Nb4CrS8_mp-5306_symmetrized_SOC
 Cusite_Wdope_Cu3PS4_mp-3934_symmetrized_SOC
 Nisite_Sdope_Ti3NiS6_mp-13993_symmetrized_SOC
 Crsite_Tidope-Ta4MnS8_mp-3581_symmetrized_SOC
 Tasite_Zndope-Ta4MnS8_mp-3581_symmetrized_SOC
 Alsit_Vdope_AL5CuS8_mv-16094_symmetrized_SOC
 Tisite_Modope_Ti3NiS6_mp-13993_symmetrized_SOC
 Gesite_Pdope_Zn2GeS4_mp-675748_symmetrized_SOC
 Tasite_Aldope-TaSnS2_mp-4538_symmetrized_SOC
 Ti3NiS6_mp-13993_symmetrized_SOC
 Alsit_Vdope_AL5CuS8_mv-16094_symmetrized_SOC
 NbSnS2_mp-9586_symmetrized_SOC
 Nbsite_Zrdope_Nb4CrS8_mp-5306_symmetrized_SOC
 Cosite_Cudope_Co2NiS4_mp-22658_symmetrized_SOC
 Ta9_FeS3_2_mp-3652_symmetrized_SOC
 Nbsite_Zndope_Mn_NbS2_3_mp-10199_symmetrized_SOC
 Nisite_Tidope_Co2NiS4_mp-22658_symmetrized_SOC
 Gasite_Sndope_Mn_GaS2_2_mp-20025_symmetrized_SOC
 Nisite_Sndope_Ti3NiS6_mp-13993_symmetrized_SOC
 Mnsite_Pdope-Ta4MnS8_mp-3581_symmetrized_SOC
 Gesite_Wdope_Zn2GeS4_mp-675748_symmetrized_SOC
 Nisite_Sndope_Ti3NiS6_mp-13994_symmetrized_SOC
 Nbsite_Tidope_Nb4CrS8_mp-5306_symmetrized_SOC
 Nisite_Gadope_Nb4CrS8_mp-5306_symmetrized_SOC
 Tisite_Tadope_Ti3NiS6_mp-13993_symmetrized_SOC
 Mnsite_Vdope_MnPS3_mp-8613_symmetrized_SOC
 Nb4CrS8_mp-5306_symmetrized_SOC
 Zrsite_Vdope_ZrSnS3_mp-17324_symmetrized_SOC
 Tasite_Sidope-Ta4MnS8_mp-3581_symmetrized_SOC

Nisite_Gedope_Ti3NiS6_mp-13993_symmetrized_SOC
 Co2NiS4_mp-22658_symmetrized_SOC
 Cusite_Gedope_GaCuS2_mp-5238_symmetrized_SOC
 Cusite_Pdope_Ti_CuS_4_mp-29091_symmetrized_SOC
 Gesite_Nidope_Zn2GeS4_mp-675748_symmetrized_SOC
 Cusite_Sndope_GaCuS2_mp-5238_symmetrized_SOC
 Cusite_Sndope_Ti2CuS4_mp-3951_symmetrized_SOC
 Mnsite_Sidope_MnPS3_mp-8613_symmetrized_SOC
 Snsite_Gadope_Ga2Sn2S5_mp-14280_symmetrized_SOC
 Gasite_Sndope_Ga2CoS4_mp-4152_symmetrized_SOC
 Gasite_Gedope_GaCuS2_mp-5238_symmetrized_SOC
 Nisite_Aldope_Ti3NiS6_mp-13994_symmetrized_SOC
 Gasite_Vdope_Ga2CoS4_mp-4152_symmetrized_SOC
 Gesite_Modope_Zn2GeS4_mp-675748_symmetrized_SOC
 V4NiS8_mp-696867_symmetrized_SOC
 Crsite_Gedope_Nb4CrS8_mp-5306_symmetrized_SOC
 Snsite_Wdope_Sn_PS3_2_mp-36381_symmetrized_SOC
 Alsit_Sdope_AL5CuS8_mv-35267_symmetrized_SOC
 Tasite_Zrdope-Ta9_FeS3_2_mp-3652_symmetrized_SOC
 Psite_Wdope_Ti_PS3_2_mp-13666_symmetrized_SOC
 Gasite_Wdope_GaCuS2_mp-5238_symmetrized_SOC
 Alsit_Mndope_ALPS4_mp-27462_symmetrized_SOC
 Crsite_Mndope_Nb4CrS8_mp-5306_symmetrized_SOC
 Tasite_Tidope-Ta9_FeS3_2_mp-3652_symmetrized_SOC
 Psite_Mndope_Sn_PS3_2_mp-36381_symmetrized_SOC
 Nisite_Crdope_Co2NiS4_mp-22658_symmetrized_SOC
 Gesite_Vdope_Zn2GeS4_mp-675748_symmetrized_SOC
 Gasite_Modope_Ga2CoS4_mp-4152_symmetrized_SOC
 Cosite_Vdope_Ga2CoS4_mp-4152_symmetrized_SOC
 Mnsite_Vdope_Mn_GaS2_2_mp-20025_symmetrized_SOC
 Mnsite_Vdope-Ta4MnS8_mv-3581_symmetrized_SOC
 Nbsite_Gadope_NbSnS2_mv-9586_symmetrized_SOC
 Nbsite_Codope_NbSnS2_mv-9586_symmetrized_SOC
 Psite_Wdope_ALPS4_mv-27462_symmetrized_SOC
 Alsit_Cudope_AL5CuS8_mv-16094_symmetrized_SOC
 Crsite_Wdope_Nb4CrS8_mv-5306_symmetrized_SOC
 Zrsite_Tidope_ZrSnS3_mv-17324_symmetrized_SOC
 Nisite_Cudope_Ni3_SnS_2_mv-5528_symmetrized_SOC
 Mnsite_Fedope_Mn_GaS2_2_mv-20025_symmetrized_SOC
 Cosite_Fedope_Ga2CoS4_mv-4152_symmetrized_SOC
 Psite_Vdope_Sn_PS3_2_mv-36381_symmetrized_SOC
 Mnsite_Crdope_Mn_GaS2_2_mv-20025_symmetrized_SOC
 Gasite_Nbdope_Ga2CoS4_mv-4152_symmetrized_SOC
 Psite_Sidope_CrPS4_mv-542096_symmetrized_SOC
 Cosite_Crdope_Ga2CoS4_mv-4152_symmetrized_SOC
 Psite_Modope_Sn_PS3_2_mv-36381_symmetrized_SOC
 Mnsite_Aldope-Ta4MnS8_mv-3581_symmetrized_SOC
 Nisite_Gedope_Ni3_SnS_2_mv-5528_symmetrized_SOC
 Tasite_Aldope-Ta4MnS8_mv-3581_symmetrized_SOC
 Gasite_Mndope_Ga2CoS4_mv-4152_symmetrized_SOC
 Crsite_Pdope_CrPS4_mv-542096_symmetrized_SOC
 Nbsite_Zrdope_NbSnS2_mv-9586_symmetrized_SOC
 Psite_Vdope_Cu3PS4_mv-3934_symmetrized_SOC
 Cusite_Gadope_GaCuS2_mv-5238_symmetrized_SOC
 Mnsite_Aldope_MnPS3_mv-8613_symmetrized_SOC
 Nisite_Sdope_Co2NiS4_mv-22658_symmetrized_SOC
 Psite_Zndope_CrPS4_mv-542096_symmetrized_SOC
 Nisite_Zndope_Ti3NiS6_mv-13993_symmetrized_SOC
 Tisite_Crdope_Ti2CuS4_mv-3951_symmetrized_SOC
 Psite_Nidope_ALPS4_mv-27462_symmetrized_SOC
 Tisite_Mndope_Ti_PS3_2_mv-13666_symmetrized_SOC
 Cosite_Tadope_Ga2CoS4_mv-4152_symmetrized_SOC
 Mnsite_Crdope_MnPS3_mv-8613_symmetrized_SOC
 Tisite_Codope_Ti3NiS6_mv-13993_symmetrized_SOC
 Tisite_Aldope_Ti3NiS6_mv-13993_symmetrized_SOC
 Crsite_Aldope_CrPS4_mv-542096_symmetrized_SOC
 Alsit_Cudope_AL5CuS8_mv-35267_symmetrized_SOC
 Nisite_Gadope_Ni3_SnS_2_mv-5528_symmetrized_SOC
 Nisite_Fedope_Ni3_SnS_2_mv-5528_symmetrized_SOC
 Cusite_Sndope_Cu3PS4_mv-3934_symmetrized_SOC
 Cosite_Pdope_Co2NiS4_mv-22658_symmetrized_SOC
 Mnsite_Nbdope-Ta4MnS8_mv-3581_symmetrized_SOC
 Cusite_Sidope_GaCuS2_mv-5238_symmetrized_SOC

Psite_Tadope_Sn_PS3_2_mp-36381_symmetrized_SOC
 Nbsite_Zndope_NbSnS2_mp-9586_symmetrized_SOC
 Alsit_Crdope_ALPS4_mp-27462_symmetrized_SOC
 Tisit_Sidope_Ti2CuS4_mp-3951_symmetrized_SOC
 Crsit_Modope_Nb4CrS8_mp-5306_symmetrized_SOC
 Cusit_Wdope_Ti2CuS4_mp-3951_symmetrized_SOC
 Psit_Modope_Ti_PS3_2_mp-13666_symmetrized_SOC
 Gedit_Cudope_Zn2GeS4_mp-675748_symmetrized_SOC
 Snsit_Aldope_SnGeS3_mp-5045_symmetrized_SOC
 Nisit_Mndope_Ti3NiS6_mp-13993_symmetrized_SOC
 Nbsite_Pdope_NbSnS2_mp-9586_symmetrized_SOC
 Gasit_Nbdope_Ga2Sn2S5_mp-14280_symmetrized_SOC
 Nisit_Tadope_Ti3NiS6_mp-13993_symmetrized_SOC
 Mnsit_Modope-Ta4MnS8_mp-3581_symmetrized_SOC
 Nisit_Sidope_Ni3_SnS_2_mp-5528_symmetrized_SOC
 Psit_Cudope_ALPS4_mp-27462_symmetrized_SOC
 Cosit_Zrdope_Co2NiS4_mp-22658_symmetrized_SOC
 TaSnS2_mp-4538_symmetrized_SOC
 Cosit_Nbdope_Ga2CoS4_mp-4152_symmetrized_SOC
 Znsit_Vdope_Zn2GeS4_mp-675748_symmetrized_SOC
 Mnsit_Cudope_MnPS3_mp-8613_symmetrized_SOC
 Mnsit_Tadope_MnPS3_mp-8613_symmetrized_SOC
 Fesit_Gadope-Ta4FeS8_mp-554416_symmetrized_SOC
 Psit_Zndope_Sn_PS3_2_mp-36381_symmetrized_SOC
 Nisit_Cudope_Ti3NiS6_mp-13993_symmetrized_SOC
 Cusit_Tidope_GaCuS2_mp-5238_symmetrized_SOC
 Mnsit_Zndope-Ta4MnS8_mp-3581_symmetrized_SOC
 Snsit_Modope_NbSnS2_mp-9586_symmetrized_SOC
 Psit_Vdope_ALPS4_mp-27462_symmetrized_SOC
 Tisit_Gadope_Ti3NiS6_mp-13994_symmetrized_SOC
 Nisit_Codope_Ni3_SnS_2_mp-5528_symmetrized_SOC
 Co3_SnS_2_mp-19807_symmetrized_SOC
 Nisit_Modope_Co2NiS4_mp-22658_symmetrized_SOC
 Tisit_Wdope_Ti_PS3_2_mp-13666_symmetrized_SOC
 Crsit_Cudope_Nb4CrS8_mp-5306_symmetrized_SOC
 Znsit_Nbdope_Zn2GeS4_mp-675748_symmetrized_SOC
 Psit_Fedope_Sn_PS3_2_mp-36381_symmetrized_SOC
 Cosit_Nidope_Ga2CoS4_mp-4152_symmetrized_SOC
 Tisit_Aldope_Ti3NiS6_mp-13994_symmetrized_SOC
 Gasit_Aldope_Mn_GaS2_2_mp-20025_symmetrized_SOC
 Mnsit_Nidope_Mn_GaS2_2_mp-20025_symmetrized_SOC
 Cusit_Vdope_Cu3PS4_mp-3934_symmetrized_SOC
 Psit_Zrdope_Ti_PS3_2_mp-13666_symmetrized_SOC
 Ssit_Gadope_Sn_PS3_2_mp-36381_symmetrized_SOC
 Gasit_Sidope_Mn_GaS2_2_mp-20025_symmetrized_SOC
 Alsit_Fedope_ALPS4_mp-27462_symmetrized_SOC
 Gedit_Crdope_Zn2GeS4_mp-675748_symmetrized_SOC
 Alsit_Modope_ALPS4_mp-27462_symmetrized_SOC
 Tasit_Zndope-TaSnS2_mp-4538_symmetrized_SOC
 Alsit_Wdope_Al5CuS8_mp-35267_symmetrized_SOC
 Fesit_Aldope-Ta9_FeS3_2_mp-3652_symmetrized_SOC
 Cusit_Zrdope_Cu3PS4_mp-3934_symmetrized_SOC
 Tisit_Pdope_Ti3NiS6_mp-13994_symmetrized_SOC
 Mnsit_Gadope_MnPS3_mp-8613_symmetrized_SOC
 Cosit_Vdope_Co2NiS4_mp-22658_symmetrized_SOC
 Ti9ZnS16_mp-531696_symmetrized_SOC
 Alsit_Wdope_Al5CuS8_mvc-16094_symmetrized_SOC
 Snsit_Mndope_NbSnS2_mp-9586_symmetrized_SOC
 Nbsite_Tadope_NbSnS2_mp-9586_symmetrized_SOC
 Crsit_Zndope_Nb4CrS8_mp-5306_symmetrized_SOC
 Tasit_Tidope-TaSnS2_mp-4538_symmetrized_SOC
 Cusit_Tidope_Cu3PS4_mp-3934_symmetrized_SOC
 Crsit_Sidope_Nb4CrS8_mp-5306_symmetrized_SOC
 Fesit_Gadope-Ta9_FeS3_2_mp-3652_symmetrized_SOC
 Crsit_Gadope_CrPS4_mp-542096_symmetrized_SOC
 Tisit_Zndope_Ti3NiS6_mp-13993_symmetrized_SOC
 Cusit_Tidope_Ti_CuS_4_mp-29091_symmetrized_SOC
 Crsit_Sndope_Nb4CrS8_mp-5306_symmetrized_SOC
 Tisit_Mndope_Ti3NiS6_mp-13993_symmetrized_SOC
 Ta3SnS6_mp-9132_symmetrized_SOC
 Psit_Gadope_ALPS4_mp-27462_symmetrized_SOC
 Mnsit_Zrdope_MnPS3_mp-8613_symmetrized_SOC
 Ti2CuS4_mp-3951_symmetrized_SOC
 Gasit_Modope_GaCuS2_mp-5238_symmetrized_SOC
 Snsit_Crdope_Sn_PS3_2_mp-36381_symmetrized_SOC
 Znsit_Fedope_Zn2GeS4_mp-675748_symmetrized_SOC
 Psit_Gadope_Cu3PS4_mp-3934_symmetrized_SOC
 Zrsit_Modope_ZrSnS3_mp-17324_symmetrized_SOC
 Mnsit_Sndope_MnPS3_mp-8613_symmetrized_SOC
 Nbsite_Sidope_NbSnS2_mp-9586_symmetrized_SOC
 Cusit_Sdope_Ti_CuS_4_mp-29091_symmetrized_SOC
 MnPS3_mp-8613_symmetrized_SOC
 Nisit_Codope_Co2NiS4_mp-22658_symmetrized_SOC
 Psit_Tidope_Sn_PS3_2_mp-36381_symmetrized_SOC
 Tasit_Pdope-TaSnS2_mp-4538_symmetrized_SOC
 Nisit_Gadope_Ti3NiS6_mp-13993_symmetrized_SOC
 Tisit_Mndope_Ti2CuS4_mp-3951_symmetrized_SOC
 Gasit_Tidope_Ga2CoS4_mp-4152_symmetrized_SOC
 Psit_Codope_Sn_PS3_2_mp-36381_symmetrized_SOC
 Alsit_Nidope_ALPS4_mp-27462_symmetrized_SOC
 Snsit_Crdope_NbSnS2_mp-9586_symmetrized_SOC
 Nisit_Zrdope_Co2NiS4_mp-22658_symmetrized_SOC
 Nisit_Wdope_Co2NiS4_mp-22658_symmetrized_SOC
 Cusit_Crdope_Ti2CuS4_mp-3951_symmetrized_SOC
 Snsit_Gadope_ZrSnS3_mp-17324_symmetrized_SOC
 Tisit_Sdope_Ti2CuS4_mp-3951_symmetrized_SOC
 Tasit_Tidope-Ta4MnS8_mp-3581_symmetrized_SOC
 Psit_Sndope_ALPS4_mp-27462_symmetrized_SOC
 Cusit_Nidope_Cu3PS4_mp-3934_symmetrized_SOC
 Psit_Tidope_CrPS4_mp-542096_symmetrized_SOC
 Cosit_Fedope_Co2NiS4_mp-22658_symmetrized_SOC
 Nbsite_Fedope_NbSnS2_mp-9586_symmetrized_SOC
 Gasit_Modope_Ga2Sn2S5_mp-14280_symmetrized_SOC
 Cusit_Zndope_Cu3PS4_mp-3934_symmetrized_SOC
 Snsit_Tidope_ZrSnS3_mp-17324_symmetrized_SOC
 Tasit_Cudope-Ta9_FeS3_2_mp-3652_symmetrized_SOC
 Cosit_Sdope_Co2NiS4_mp-22658_symmetrized_SOC
 Cosit_Crdope_Co2NiS4_mp-22658_symmetrized_SOC
 Alsit_Modope_Al5CuS8_mp-35267_symmetrized_SOC
 Crsit_Sndope_CrPS4_mp-542096_symmetrized_SOC
 Alsit_Gedope_ALPS4_mp-27462_symmetrized_SOC
 Tasit_Zrdope-Ta4MnS8_mp-3581_symmetrized_SOC
 Psit_Aldope_Cu3PS4_mp-3934_symmetrized_SOC
 Psit_Gedope_ALPS4_mp-27462_symmetrized_SOC
 Psit_Crdope_Ti_PS3_2_mp-13666_symmetrized_SOC
 Nisit_Pdope_Co2NiS4_mp-22658_symmetrized_SOC
 Psit_Gedope_Sn_PS3_2_mp-36381_symmetrized_SOC
 Snsit_Gadope_NbSnS2_mp-9586_symmetrized_SOC
 Alsit_Modope_Al5CuS8_mvc-16094_symmetrized_SOC
 Alsit_Wdope_ALPS4_mp-27462_symmetrized_SOC
 Crsit_Modope_CrPS4_mp-542096_symmetrized_SOC
 Tisit_Gadope_Ti3NiS6_mp-13993_symmetrized_SOC
 Tisit_Nbdope_Ti_PS3_2_mp-13666_symmetrized_SOC
 Mnsit_Pdope_Mn_GaS2_2_mp-20025_symmetrized_SOC
 Cusit_Zndope_Ti_CuS_4_mp-29091_symmetrized_SOC
 Nbsite_Tidope_NbSnS2_mp-9586_symmetrized_SOC
 Ni3_SnS_2_mp-5528_symmetrized_SOC
 Cusit_Fedope_Ti2CuS4_mp-3951_symmetrized_SOC
 Gasit_Zndope_Ga2CoS4_mp-4152_symmetrized_SOC
 Psit_Wdope_Cu3PS4_mp-3934_symmetrized_SOC
 Snsit_Zrdope_ZrSnS3_mp-17324_symmetrized_SOC
 Cusit_Modope_Ti2CuS4_mp-3951_symmetrized_SOC
 Psit_Tidope_Ti_PS3_2_mp-13666_symmetrized_SOC
 Cusit_Mndope_GaCuS2_mp-5238_symmetrized_SOC
 Psit_Zrdope_CrPS4_mp-542096_symmetrized_SOC
 Cusit_Mndope_Ti2CuS4_mp-3951_symmetrized_SOC
 Tisit_Tadope_Ti_PS3_2_mp-13666_symmetrized_SOC
 Psit_Modope_Cu3PS4_mp-3934_symmetrized_SOC
 Psit_Aldope_CrPS4_mp-542096_symmetrized_SOC
 Nb3SnS6_mp-557640_symmetrized_SOC
 Psit_Gadope_CrPS4_mp-542096_symmetrized_SOC
 Gasit_Fedope_GaCuS2_mp-5238_symmetrized_SOC
 Crsit_Wdope_CrPS4_mp-542096_symmetrized_SOC
 Nb3GeS6_mp-867739_symmetrized_SOC
 Gasit_Zndope_GaCuS2_mp-5238_symmetrized_SOC
 Alsit_Codope_Al5CuS8_mvc-16094_symmetrized_SOC

Alsite_Codope_Al5CuS8_mp-35267_symmetrized_SOC
 Psite_Sdope_Cu3PS4_mp-3934_symmetrized_SOC
 Mnsite_Gedope-Ta4MnS8_mp-3581_symmetrized_SOC
 Zrsite_Vdope_Zr_PS3_2_mp-8203_symmetrized_SOC
 Tisite_Aldope_Ti2CuS4_mp-3951_symmetrized_SOC
 Zrsite_Mndope_ZrSnS3_mp-17324_symmetrized_SOC
 Zrsite_Pdope_ZrSnS3_mp-17324_symmetrized_SOC
 Zrsite_Nbdope_ZrSnS3_mp-17324_symmetrized_SOC
 Co2CuS4_mp-3925_symmetrized_SOC
 Mnsite_Sndope-Ta4MnS8_mp-3581_symmetrized_SOC
 Psite_Fedope_ALPS4_mp-27462_symmetrized_SOC
 Alsite_Mndope_Al5CuS8_mvc-16094_symmetrized_SOC
 Alsite_Mndope_Al5CuS8_mp-35267_symmetrized_SOC
 Gasite_Zrdope_Ga2Sn2S5_mp-14280_symmetrized_SOC
 Gasite_Cudope_Ga2Sn2S5_mp-14280_symmetrized_SOC
 Cusite_Sidope_Cu3PS4_mp-3934_symmetrized_SOC
 Crsite_Sidope_CrPS4_mp-542096_symmetrized_SOC
 Alsite_Tidope_Al5CuS8_mvc-16094_symmetrized_SOC
 Psite_Tidope_ALPS4_mp-27462_symmetrized_SOC
 Snsite_Aldope_Zn2GeS4_mp-17324_symmetrized_SOC
 Tisite_Pdope_Ti2CuS4_mp-3951_symmetrized_SOC
 Alsite_Tidope_Al5CuS8_mp-35267_symmetrized_SOC
 Nbsite_Mndope_NbSnS2_mp-9586_symmetrized_SOC
 Mnsite_Gadope_Cu3PS4_mp-3934_symmetrized_SOC
 Psite_Sidope_ALPS4_mp-27462_symmetrized_SOC
 Cosite_Cudope_Ga2CoS4_mp-4152_symmetrized_SOC
 Mnsite_Cudope_Mn_GaS2_2_mp-20025_symmetrized_SOC
 Gesite_Gadope_Zn2GeS4_mp-675748_symmetrized_SOC
 Gasite_Sdope_Ga2Sn2S5_mp-14280_symmetrized_SOC
 Gasite_Sidope_Ga2Sn2S5_mp-14280_symmetrized_SOC
 Nbsite_Zrdope_Mn_NbS2_3_mp-10199_symmetrized_SOC
 Psite_Crdope_Cu3PS4_mp-3934_symmetrized_SOC
 Cusite_Vdope_GaCuS2_mp-5238_symmetrized_SOC
 Psite_Sndope_Sn_PS3_2_mp-36381_symmetrized_SOC
 Gasite_Crdope_GaCuS2_mp-5238_symmetrized_SOC
 Cusite_Nbdope_Ti2CuS4_mp-3951_symmetrized_SOC
 Nbsite_Wdope_Mn_NbS2_3_mp-10199_symmetrized_SOC
 Psite_Gedope_CrPS4_mp-542096_symmetrized_SOC
 Alsite_Zrdope_Al5CuS8_mvc-16094_symmetrized_SOC
 Snsite_Vdope_Sn_PS3_2_mp-36381_symmetrized_SOC
 Alsite_Zrdope_Al5CuS8_mp-35267_symmetrized_SOC
 Nisite_Zndope_Co2NiS4_mp-22658_symmetrized_SOC
 Mnsite_Tidope_MnPS3_mp-8613_symmetrized_SOC
 Mnsite_Sdope-Ta4MnS8_mp-3581_symmetrized_SOC
 Gasite_Tidope_Ga2Sn2S5_mp-14280_symmetrized_SOC
 Znsite_Cudope_Zn2GeS4_mp-675748_symmetrized_SOC
 Psite_Sidope_Sn_PS3_2_mp-36381_symmetrized_SOC
 Psite_Sndope_Cu3PS4_mp-3934_symmetrized_SOC
 Snsite_Aldope_Sn_PS3_2_mp-36381_symmetrized_SOC
 Zrsite_Cudope_Zr_PS3_2_mp-8203_symmetrized_SOC
 Zrsite_Tadope_ZrSnS3_mp-17324_symmetrized_SOC
 Tisite_Codope_Ti2CuS4_mp-3951_symmetrized_SOC
 Mnsite_Sidope-Ta4MnS8_mp-3581_symmetrized_SOC

Psite_Gedope_Cu3PS4_mp-3934_symmetrized_SOC
 Cusite_Nidope_Ti2CuS4_mp-3951_symmetrized_SOC
 Psite_Gedope_Ti_PS3_2_mp-13666_symmetrized_SOC
 Psite_Gadope_MnPS3_mp-8613_symmetrized_SOC
 Nisite_Nbdope_Co2NiS4_mp-22658_symmetrized_SOC
 Alsite_Zrdope_ALPS4_mp-27462_symmetrized_SOC
 Psite_Tidope_Cu3PS4_mp-3934_symmetrized_SOC
 Psite_Sidope_Ti_PS3_2_mp-13666_symmetrized_SOC
 Psite_Zrdope_Cu3PS4_mp-3934_symmetrized_SOC
 Snsite_Sdope_ZrSnS3_mp-17324_symmetrized_SOC
 Cusite_Tadope_Ti2CuS4_mp-3951_symmetrized_SOC
 Nbsite_Crdope_NbSnS2_mp-9586_symmetrized_SOC
 Zrsite_Zndope_Zr_PS3_2_mp-8203_symmetrized_SOC
 Alsite_Tidope_ALPS4_mp-27462_symmetrized_SOC
 Zrsite_Cudope_ZrSnS3_mp-17324_symmetrized_SOC
 Psite_Sndope_Ti_PS3_2_mp-13666_symmetrized_SOC
 Tasite_Sidope-TaSnS2_mp-4538_symmetrized_SOC
 Psite_Zrdope_ALPS4_mp-27462_symmetrized_SOC
 Psite_Zndope_ALPS4_mp-27462_symmetrized_SOC
 Tisite_Gadope_Ti_PS3_2_mp-13666_symmetrized_SOC
 Nisite_Gedope_Co2NiS4_mp-22658_symmetrized_SOC
 Cusite_Tidope_Ti2CuS4_mp-3951_symmetrized_SOC
 Psite_Sidope_Cu3PS4_mp-3934_symmetrized_SOC
 Snsite_Gadope_Sn_PS3_2_mp-36381_symmetrized_SOC
 Snsite_Cudope_Ga2Sn2S5_mp-14280_symmetrized_SOC
 Zrsite_Sdope_Zr_PS3_2_mp-8203_symmetrized_SOC
 Gesite_Aldope_Zn2GeS4_mp-675748_symmetrized_SOC
 Gasite_Zndope_Ga2Sn2S5_mp-14280_symmetrized_SOC
 Psite_Modope_ALPS4_mp-27462_symmetrized_SOC
 Zrsite_Aldope_Zr_PS3_2_mp-8203_symmetrized_SOC
 Zrsite_Pdope_Zr_PS3_2_mp-8203_symmetrized_SOC
 Gesite_Mndope_Zn2GeS4_mp-675748_symmetrized_SOC
 Nisite_Sidope_Co2NiS4_mp-22658_symmetrized_SOC
 Zrsite_Aldope_ZrSnS3_mp-17324_symmetrized_SOC
 Nisite_Sndope_Co2NiS4_mp-22658_symmetrized_SOC
 Mnsite_Zndope_MnPS3_mp-8613_symmetrized_SOC
 Alsite_Zndope_ALPS4_mp-27462_symmetrized_SOC
 Nisite_Aldope_Co2NiS4_mp-22658_symmetrized_SOC
 Zrsite_Gadope_Zr_PS3_2_mp-8203_symmetrized_SOC
 Alsite_Cudope_ALPS4_mp-27462_symmetrized_SOC
 Nisite_Tadope_Co2NiS4_mp-22658_symmetrized_SOC
 Snsite_Pdope_ZrSnS3_mp-17324_symmetrized_SOC
 Nisite_Gadope_Co2NiS4_mp-22658_symmetrized_SOC
 Psite_Gedope_MnPS3_mp-8613_symmetrized_SOC
 Alsite_Zndope_Al5CuS8_mp-35267_symmetrized_SOC
 Alsite_Zndope_Al5CuS8_mvc-16094_symmetrized_SOC
 Cusite_Zrdope_Ti2CuS4_mp-3951_symmetrized_SOC
 Nisite_Vdope_Co2NiS4_mp-22658_symmetrized_SOC
 Snsite_Cudope_ZrSnS3_mp-17324_symmetrized_SOC
 Psite_Crdope_ALPS4_mp-27462_symmetrized_SOC

計 809 種類

MX_TraP.sh

```
#!/bin/csh

echo -e "=====Outputfile List=====¥n"
ls -c *out
echo -e "=====¥n"
echo -n "Please enter the outputfile name ; Outputfile name = "
read outputfile          #input
if [ `echo $outputfile|grep .out` ]; then

File_Name=$(echo -e "$outputfile" | cut -d "." -f 1)  #file name gain
Path=$(pwd)                                          #
echo -n "$File_Name"                               #Directly of file name is made
mkdir $File_Name                                    #copy OpenMXoutputfile to directly
cp $outputfile $File_Name                          #go to directly
cd $Path/$File_Name
rm $File_Name.energy
spinpolarization_switch=$(grep scf.SpinPolarization $outputfile | sed -e 's/^[ ]*//g' | sed 's/[¥t ]¥+//¥t/g' | cut -f 2) #

if [ $spinpolarization_switch = NC ]; then    ##if 1
echo -e "scf.SpinPolarization is Non-colliner"
else ##else 1
echo -e "scf.SpinPolarization is colliner"
fi    ##fi 1
if [ $spinpolarization_switch = NC ]; then    ###Non-colliner or not### ##if 2
####Start::Non-colliner#####
echo -e "Please wait. Generating .energy file ..."
kloopmax=$(grep kloop $outputfile | tail -n 1 | cut -c 10-20)
if [ `expr $kloopmax % 2` = 0 ]; then    ##if 3
####Noncollier: Number of k-grid is odd#####
kloopmaxpositive=`expr $kloopmax / 2`
####Noncollier: Number of k-grid is odd#####
else ##3new
####Noncollier: Number of k-grid is devide#####
kloopmaxpositive=`expr ¥( $kloopmax - 1 ¥) / 2`
####Noncollier: Number of k-grid is devide#####
fi #3new
total_kpoints=`expr $kloopmaxpositive + 1`
rm $File_Name.energyso
touch $File_Name.energyso
touch $File_Name.energysodammy
touch $File_Name.energysodammy_1
touch $File_Name.energysodammy_2
touch $File_Name.energysodammy_3
touch $File_Name.energysodammy_4
touch $File_Name.energysodammy_5
touch $File_Name.energysodammy_6
touch $File_Name.energysodammy_7
touch $File_Name.energysodammy_8
touch $File_Name.energyso_1
touch $File_Name.energyso_2
touch $File_Name.energyso_3
touch $File_Name.energyso_4
touch $File_Name.energyso_5
touch $File_Name.energyso_6
touch $File_Name.energyso_7
touch $File_Name.energyso_8
cp $outputfile $File_Name.out1
cp $outputfile $File_Name.out2
cp $outputfile $File_Name.out3
cp $outputfile $File_Name.out4
cp $outputfile $File_Name.out5
cp $outputfile $File_Name.out6
```

```

cp $outfile $File_Name.out7
cp $outfile $File_Name.out8
Amari=`expr $kloopmaxpositive % 8`
Amari_2=`expr $kloopmaxpositive - $Amari`
Parallel_1=`expr ${Amari_2} / 8 % 1`
Parallel_2=`expr ${Amari_2} / 8 % 2`
Parallel_3=`expr ${Amari_2} / 8 % 3`
Parallel_4=`expr ${Amari_2} / 8 % 4`
Parallel_5=`expr ${Amari_2} / 8 % 5`
Parallel_6=`expr ${Amari_2} / 8 % 6`
Parallel_7=`expr ${Amari_2} / 8 % 7`
Parallel_1_=`expr $Parallel_1 + 1`
Parallel_2_=`expr $Parallel_2 + 1`
Parallel_3_=`expr $Parallel_3 + 1`
Parallel_4_=`expr $Parallel_4 + 1`
Parallel_5_=`expr $Parallel_5 + 1`
Parallel_6_=`expr $Parallel_6 + 1`
Parallel_7_=`expr $Parallel_7 + 1`
wait
#####kloop = 1 ~ 1/8kloopmaxpositive#
for i in `seq 0 $Parallel_1`
do
touch eigen_1 &
touch eigen2_1 &
touch TEST1_1 &
touch TEST2_1 &
touch TEST3_1 &
touch TEST4_1 &
touch test3_1 &
touch test4_1 &
touch test5_1 &
wait
echo "Non-colliner::kloop kx ky kz:Si/$Parallel_1"
grep "kloop="$i$ -A 1 $File_Name.out1 | tail -n 1 | sed 's/[^\t] \{0,\}/g' | cut -f 3 > TEST1_1 &
grep "kloop="$i$ -A 1 $File_Name.out1 | tail -n 1 | sed 's/[^\t] \{0,\}/g' | cut -f 5 > TEST2_1 &
grep "kloop="$i$ -A 1 $File_Name.out1 | tail -n 1 | sed 's/[^\t] \{0,\}/g' | cut -f 7 > TEST3_1 &
wait
paste TEST1_1 TEST2_1 TEST3_1 > TEST4_1
wait
j=`expr $i + 1`
ei=$(grep "kloop="$j$ -B 2 $File_Name.out1 | head -n 1 | sed 's/[^\t] \{0,\}/g' | cut -f 2)
k=`expr $ei + 1`
P=`expr $ei + 4`
wait
#kloop = i(=kloopmax/2 because kpoint is symmertry at the origin), #
grep "kloop="$i$ -A $P $File_Name.out1 | grep "kloop="$j$ -B $k | head -n $ei | sed 's/[^\t] \{0,\}/g' | cut -f 3 | awk '{ OFMT = "%.14f" } {print $1*2}' > test3_1 &
wait
sort -n test3_1 > test4_1
cat test4_1 | wc > eigen_1
cat eigen_1 | sed 's/[^\t] \{0,\}/g' | cut -f 2 > eigen2_1
paste TEST4_1 eigen2_1 > TEST5_1
cat TEST5_1 test4_1 > test5_1
wait
cat test5_1 $File_Name.energysodammy_1 >> $File_Name.energyso_1
wait
rm test3_1 &
rm test4_1 &
rm test5_1 &
rm TEST1_1 &
rm TEST2_1 &
rm TEST3_1 &
rm TEST4_1 &
rm TEST5_1 &
rm eigen_1 &
rm eigen2_1 &

```

```

rm $File_Name.energysodammy_1
touch $File_Name.energysodammy_1
wait
done &
#####kloop = 1 ~ 1/8kloopmaxpositive#####END#
#####kloop = 1/8kloopmaxpositive+1 ~ 2/8kloopmaxpositive#
for i2 in `seq $Parallel_1_ $Parallel_2`
do
touch eigen_2 &
touch eigen2_2 &
wait
echo "Non-colliner::kloop kx ky kz:$i2/$Parallel_2"
grep "kloop="$i2$ -A 1 $File_Name.out2 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 3 > TEST1_2 &
grep "kloop="$i2$ -A 1 $File_Name.out2 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 5 > TEST2_2 &
grep "kloop="$i2$ -A 1 $File_Name.out2 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 7 > TEST3_2 &
wait
paste TEST1_2 TEST2_2 TEST3_2 > TEST4_2
j2=`expr $i2 + 1`
ei2=$(grep "kloop="$j2$ -B 2 $File_Name.out2 | head -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 2)
k2=`expr $ei2 + 1`
P2=`expr $ei2 + 4`
wait
#kloop = i(=kloopmax/2 because kpoint is symmertry at the origin), #
grep "kloop="$i2$ -A $P2 $File_Name.out2 | grep "kloop="$j2$ -B $k2 | head -n $ei2 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 3 | awk '{ OFMT = "%.14f" } { print $1*2 }' > test3_2 &
wait
sort -n test3_2 > test4_2
cat test4_2 | wc > eigen_2
cat eigen_2 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 2 > eigen2_2
paste TEST4_2 eigen2_2 > TEST5_2
cat TEST5_2 test4_2 > test5_2
wait
cat test5_2 $File_Name.energysodammy_2 >> $File_Name.energysod_2
rm test3_2 &
rm test4_2 &
rm test5_2 &
rm TEST1_2 &
rm TEST2_2 &
rm TEST3_2 &
rm TEST4_2 &
rm eigen_2 &
rm eigen2_2 &
rm TEST5_2 &
rm $File_Name.energysodammy_2
touch $File_Name.energysodammy_2
wait
done &
#####kloop = 1/8kloopmaxpositive+1 ~ 2/8kloopmaxpositive#####END#
#####kloop = 2/8kloopmaxpositive+1 ~ 3/8kloopmaxpositive#
for i3 in `seq $Parallel_2_ $Parallel_3`
do
touch eigen_3 &
touch eigen2_3 &
wait
echo "Non-colliner::kloop kx ky kz:$i3/$Parallel_3"
grep "kloop="$i3$ -A 1 $File_Name.out3 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 3 > TEST1_3 &
grep "kloop="$i3$ -A 1 $File_Name.out3 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 5 > TEST2_3 &
grep "kloop="$i3$ -A 1 $File_Name.out3 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 7 > TEST3_3 &
wait
paste TEST1_3 TEST2_3 TEST3_3 > TEST4_3
j3=`expr $i3 + 1`
ei3=$(grep "kloop="$j3$ -B 2 $File_Name.out3 | head -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 2)
k3=`expr $ei3 + 1`
P3=`expr $ei3 + 4`
wait
#kloop = i(=kloopmax/2 because kpoint is symmertry at the origin), #

```



```

grep "kloop="$i3$ -A $P3 $File_Name.out3 | grep "kloop="$j3$ -B $k3 | head -n $ei3 | sed 's/[Ït ]ÿ+/Ït/g' | cut -f3 | awk '{ OFMT = "%.14f"} {print $1*2}' ' > test3_3 &
wait
sort -n test3_3 > test4_3
cat test4_3 | wc > eigen_3
cat eigen_3 | sed 's/[Ït ]ÿ+/Ït/g' | cut -f2 > eigen2_3
paste TEST4_3 eigen2_3 > TEST5_3
cat TEST5_3 test4_3 > test5_3
wait
cat test5_3 $File_Name.energysodammy_3 >> $File_Name.energys_3
rm test3_3 &
rm test4_3 &
rm test5_3 &
rm TEST1_3 &
rm TEST2_3 &
rm TEST3_3 &
rm TEST4_3 &
rm TEST5_3 &
rm eigen_3 &
rm eigen2_3 &
rm $File_Name.energysodammy_3
touch $File_Name.energysodammy_3
wait
done &

#####kloop = 2/8kloopmaxpositive+1 ~ 3/8kloopmaxpositive#####END#
#####kloop = 3/8kloopmaxpositive+1 ~ 4/8kloopmaxpositive#
for i4 in `seq $Parallel_3_ $Parallel_4`
do
touch eigen_4 &
touch eigen2_4 &
wait
echo "Non-colliner::kloop kx ky kz:$i4/$Parallel_4"
grep "kloop="$i4$ -A 1 $File_Name.out4 | tail -n 1 | sed 's/[Ït ]ÿ+/Ït/g' | cut -f3 > TEST1_4 &
grep "kloop="$i4$ -A 1 $File_Name.out4 | tail -n 1 | sed 's/[Ït ]ÿ+/Ït/g' | cut -f5 > TEST2_4 &
grep "kloop="$i4$ -A 1 $File_Name.out4 | tail -n 1 | sed 's/[Ït ]ÿ+/Ït/g' | cut -f7 > TEST3_4 &
wait
paste TEST1_4 TEST2_4 TEST3_4 > TEST4_4
j4=`expr $i4 + 1`
ei4=$(grep "kloop="$j4$ -B 2 $File_Name.out4 | head -n 1 | sed 's/[Ït ]ÿ+/Ït/g' | cut -f2)
k4=`expr $ei4 + 1`
P4=`expr $ei4 + 4`
wait
#kloop = i(=kloopmax/2 because kpoint is symmertry at the origin), #
grep "kloop="$i4$ -A $P4 $File_Name.out4 | grep "kloop="$j4$ -B $k4 | head -n $ei4 | sed 's/[Ït ]ÿ+/Ït/g' | cut -f3 | awk '{ OFMT = "%.14f"} {print $1*2}' ' > test3_4 &
wait
sort -n test3_4 > test4_4
cat test4_4 | wc > eigen_4
cat eigen_4 | sed 's/[Ït ]ÿ+/Ït/g' | cut -f2 > eigen2_4
paste TEST4_4 eigen2_4 > TEST5_4
cat TEST5_4 test4_4 > test5_4
wait
cat test5_4 $File_Name.energysodammy_4 >> $File_Name.energys_4
rm test3_4 &
rm test4_4 &
rm test5_4 &
rm TEST1_4 &
rm TEST2_4 &
rm TEST3_4 &
rm TEST4_4 &
rm TEST5_4 &
rm eigen_4 &
rm eigen2_4 &
rm $File_Name.energysodammy_4
touch $File_Name.energysodammy_4
wait
done &

```

```
#####kloop = 3/8kloopmaxpositive+1 ~ 4/8kloopmaxpositive#####END#
#####kloop = 4/8kloopmaxpositive+1 ~ 5/8kloopmaxpositive#
for i5 in `seq $Parallel_4_ $Parallel_5`
do
touch eigen_5 &
touch eigen2_5 &
wait
echo "Non-colliner::kloop kx ky kz:$i5/$Parallel_5"
grep "kloop="$i5$ -A 1 $File_Name.out5 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]Y+//g' | cut -f 3 > TEST1_5 &
grep "kloop="$i5$ -A 1 $File_Name.out5 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]Y+//g' | cut -f 5 > TEST2_5 &
grep "kloop="$i5$ -A 1 $File_Name.out5 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]Y+//g' | cut -f 7 > TEST3_5 &
wait
paste TEST1_5 TEST2_5 TEST3_5 > TEST4_5
j5=`expr $i5 + 1`
ei5=$(grep "kloop="$j5$ -B 2 $File_Name.out5 | head -n 1 | sed 's/[Yt ]Y+//g' | cut -f 2)
k5=`expr $ei5 + 1`
P5=`expr $ei5 + 4`
wait
#kloop = i(=kloopmax/2 because kpoint is symmertry at the origin), #
grep "kloop="$i5$ -A $P5 $File_Name.out5 | grep "kloop="$j5$ -B $k5 | head -n $ei5 | sed 's/[Yt ]Y+//g' | cut -f 3 | awk '{ OFMT = "%.14f"} {print $1*2}' > test3_5 &
wait
sort -n test3_5 > test4_5
cat test4_5 | wc > eigen_5
cat eigen_5 | sed 's/[Yt ]Y+//g' | cut -f 2 > eigen2_5
paste TEST4_5 eigen2_5 > TEST5_5
cat TEST5_5 test4_5 > test5_5
wait
cat test5_5 $File_Name.energysodammy_5 >> $File_Name.energys_5
rm test3_5 &
rm test4_5 &
rm test5_5 &
rm TEST1_5 &
rm TEST2_5 &
rm TEST3_5 &
rm TEST4_5 &
rm TEST5_5 &
rm eigen_5 &
rm eigen2_5 &
rm $File_Name.energysodammy_5
touch $File_Name.energysodammy_5
wait
done &
#####kloop = 4/8kloopmaxpositive+1 ~ 5/8kloopmaxpositive#####END#
#####kloop = 5/8kloopmaxpositive+1 ~ 6/8kloopmaxpositive#
for i6 in `seq $Parallel_5_ $Parallel_6`
do
touch eigen_6 &
touch eigen2_6 &
wait
echo "Non-colliner::kloop kx ky kz:$i6/$Parallel_6"
grep "kloop="$i6$ -A 1 $File_Name.out6 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]Y+//g' | cut -f 3 > TEST1_6 &
grep "kloop="$i6$ -A 1 $File_Name.out6 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]Y+//g' | cut -f 5 > TEST2_6 &
grep "kloop="$i6$ -A 1 $File_Name.out6 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]Y+//g' | cut -f 7 > TEST3_6 &
wait
paste TEST1_6 TEST2_6 TEST3_6 > TEST4_6
j6=`expr $i6 + 1`
ei6=$(grep "kloop="$j6$ -B 2 $File_Name.out6 | head -n 1 | sed 's/[Yt ]Y+//g' | cut -f 2)
k6=`expr $ei6 + 1`
P6=`expr $ei6 + 4`
wait
#kloop = i(=kloopmax/2 because kpoint is symmertry at the origin), #
grep "kloop="$i6$ -A $P6 $File_Name.out6 | grep "kloop="$j6$ -B $k6 | head -n $ei6 | sed 's/[Yt ]Y+//g' | cut -f 3 | awk '{ OFMT = "%.14f"} {print $1*2}' > test3_6 &
wait
sort -n test3_6 > test4_6
cat test4_6 | wc > eigen_6
```

```

cat eigen_6 | sed 's/[^\t ]\+/&t/g' | cut -f2 > eigen2_6
paste TEST4_6 eigen2_6 > TEST5_6
cat TEST5_6 test4_6 > test5_6
wait
cat test5_6 $File_Name.energysodammy_6 >> $File_Name.energys_6
rm test3_6 &
rm test4_6 &
rm test5_6 &
rm TEST1_6 &
rm TEST2_6 &
rm TEST3_6 &
rm TEST4_6 &
rm TEST5_6 &
rm eigen_6 &
rm eigen2_6 &
rm $File_Name.energysodammy_6
touch $File_Name.energysodammy_6
wait
done &
#####kloop = 5/8kloopmaxpositive+1 ~ 6/8kloopmaxpositive#####END#
#####kloop = 6/8kloopmaxpositive+1 ~ 7/8kloopmaxpositive#
for i7 in `seq $Parallel_6_ $Parallel_7`
do
touch eigen_7 &
touch eigen2_7 &
wait
echo "Non-colliner::kloop kx ky kz:$i7/$Parallel_7"
grep "kloop="$i7$ -A 1 $File_Name.out7 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/&t/g' | cut -f 3 > TEST1_7 &
grep "kloop="$i7$ -A 1 $File_Name.out7 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/&t/g' | cut -f 5 > TEST2_7 &
grep "kloop="$i7$ -A 1 $File_Name.out7 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/&t/g' | cut -f 7 > TEST3_7 &
wait
paste TEST1_7 TEST2_7 TEST3_7 > TEST4_7
j7=`expr $i7 + 1`
ei7=$(grep "kloop="$j7$ -B 2 $File_Name.out7 | head -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/&t/g' | cut -f 2)
k7=`expr $ei7 + 1`
P7=`expr $ei7 + 4`
wait
#kloop = i(=kloopmax/2 because kpoint is symmerty at the origin), #
grep "kloop="$i7$ -A $P7 $File_Name.out7 | grep "kloop="$j7$ -B $k7 | head -n $ei7 | sed 's/[^\t ]\+/&t/g' | cut -f3 | awk '{ OFMT = "%.14f"} {print $1*2}' > test3_7 &
wait
sort -n test3_7 > test4_7
cat test4_7 | wc > eigen_7
cat eigen_7 | sed 's/[^\t ]\+/&t/g' | cut -f2 > eigen2_7
paste TEST4_7 eigen2_7 > TEST5_7
cat TEST5_7 test4_7 > test5_7
wait
cat test5_7 $File_Name.energysodammy_7 >> $File_Name.energys_7
rm test3_7 &
rm test4_7 &
rm test5_7 &
rm TEST1_7 &
rm TEST2_7 &
rm TEST3_7 &
rm TEST4_7 &
rm TEST5_7 &
rm eigen_7 &
rm eigen2_7 &
rm $File_Name.energysodammy_7
touch $File_Name.energysodammy_7
wait
done &
#####kloop = 6/8kloopmaxpositive+1 ~ 7/8kloopmaxpositive#####END#
#####kloop = 7/8kloopmaxpositive+1 ~ kloopmaxpositive#
for i8 in `seq $Parallel_7_ $kloopmaxpositive`
do

```

```

touch eigen_8 &
touch eigen2_8 &
wait
echo "Non-colliner::kloop kx ky kz:$i8/$kloopmaxpositive"
grep "kloop="$i8$ -A 1 $File_Name.out8 | tail -n 1 | sed 's/[[:space:]]+//g' | cut -f 3 > TEST1_8 &
grep "kloop="$i8$ -A 1 $File_Name.out8 | tail -n 1 | sed 's/[[:space:]]+//g' | cut -f 5 > TEST2_8 &
grep "kloop="$i8$ -A 1 $File_Name.out8 | tail -n 1 | sed 's/[[:space:]]+//g' | cut -f 7 > TEST3_8 &
wait
paste TEST1_8 TEST2_8 TEST3_8 > TEST4_8
j8=`expr $i8 + 1`
ei8=$(grep "kloop="$j8$ -B 2 $File_Name.out8 | head -n 1 | sed 's/[[:space:]]+//g' | cut -f 2)
k8=`expr $ei8 + 1`
P8=`expr $ei8 + 4`
wait
#kloop = i(=kloopmax/2 because kpoint is symmertry at the origin), #
grep "kloop="$i8$ -A $P8 $File_Name.out8 | grep "kloop="$j8$ -B $k8 | head -n $ei8 | sed 's/[[:space:]]+//g' | cut -f3 | awk '{ OFMT = "%.14f"} {print $1*2}' > test3_8 &
wait
sort -n test3_8 > test4_8
cat test4_8 | wc > eigen_8
cat eigen_8 | sed 's/[[:space:]]+//g' | cut -f2 > eigen2_8
paste TEST4_8 eigen2_8 > TEST5_8
cat TEST5_8 test4_8 > test5_8
wait
cat test5_8 $File_Name.energysodammy_8 >> $File_Name.energyso_8
rm test3_8 &
rm test4_8 &
rm test5_8 &
rm TEST1_8 &
rm TEST2_8 &
rm TEST3_8 &
rm TEST4_8 &
rm TEST5_8 &
rm eigen_8 &
rm eigen2_8 &
rm $File_Name.energysodammy_8
touch $File_Name.energysodammy_8
wait
done &
wait
#####kloop = 7/8kloopmaxpositive+1 ~ kloopmaxpositive#####END#
cat $File_Name.energyso_1 $File_Name.energyso_2 $File_Name.energyso_3 $File_Name.energyso_4 $File_Name.energyso_5 $File_Name.energyso_6
$File_Name.energyso_7 $File_Name.energyso_8 > $File_Name.energyso
wait
sed -i "1s/^/$total_kpoints\n/" $File_Name.energyso
sed -i "1s/^/Energy file of BoltzTrap for OpenMX\n/" $File_Name.energyso
echo -e ".energy file for BoltzTraP has been generated.\n"
rm $File_Name.energysodammy_1
rm $File_Name.energysodammy_2
rm $File_Name.energysodammy_3
rm $File_Name.energysodammy_4
rm $File_Name.energysodammy_5
rm $File_Name.energysodammy_6
rm $File_Name.energysodammy_7
rm $File_Name.energysodammy_8
rm $File_Name.energyso_1
rm $File_Name.energyso_2
rm $File_Name.energyso_3
rm $File_Name.energyso_4
rm $File_Name.energyso_5
rm $File_Name.energyso_6
rm $File_Name.energyso_7
rm $File_Name.energyso_8
rm $File_Name.out1
rm $File_Name.out2
rm $File_Name.out3

```

```

rm $File_Name.out4
rm $File_Name.out5
rm $File_Name.out6
rm $File_Name.out7
rm $File_Name.out8
touch $File_Name.struct
LatticeUnit=$(grep Atoms.UnitVectors.Unit $File_Name.out | sed 's/[Yt ]Y+/Yt/g' | sed 's/^[ Yt]*/' | cut -f 2)
if grep 'a1 =' $Outputfile >/dev/null; then
    grep 'a1 = " -A 2 $Outputfile | sed -e 's/^[ ]*//g' | sed 's/[Yt ]Y+/Yt/g' | head -n 3 | awk '{ OFMT = "%.14f"} {print $3*1.889725989, $4*1.889725989, $5*1.889725989}' >
$File_Name.struct
else
    if [ $LatticeUnit = Ang -o $LatticeUnit = ang ] ; then #if 6
        awk '/<Atoms.UnitVectors/,/Atoms.UnitVectors>/' $Outputfile | grep 'YS' | tail -n 4 | head -n 3 | awk '{ OFMT = "%.14f"} {print $1*1.889725989, $2*1.889725989,
$3*1.889725989}' > $File_Name.struct
    else #else 6
        awk '/<Atoms.UnitVectors/,/Atoms.UnitVectors>/' $Outputfile | grep 'YS' | tail -n 4 | head -n 3 | awk '{ OFMT = "%.14f"} {print $1, $2, $3}' > $File_Name.struct
    fi #fi 6
fi
echo -e "1" >> $File_Name.struct
echo -e "1 0 0 0 1 0 0 0 1" >> $File_Name.struct
sed -i 's/^/Structure file of BoltzTrap for OpenMX\n/' $File_Name.struct
echo -e ".struct file for BoltzTraP has been generated.\n"
touch $File_Name.intrans
touch $File_Name.intrans_
ChemicalPotential=$(grep Chemical $Outputfile | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]Y+/Yt/g' | cut -f 6 | awk '{ OFMT = "%.14f"} {print $1*2}')
Electron_number=$(grep "Number of States" $Outputfile | sed 's/[Yt ]Y+/Yt/g' | cut -f 6 | awk '{s=(S0<0)?-1:1;print int(S0*s*1000+0.5)/1000/s;}')
ElectronicTemperature=$(grep scf.ElectronicTemperature $File_Name.out | sed 's/[Yt ]Y+/Yt/g' | sed 's/^[ Yt]*/' | cut -f 2)
echo -e "GENE" # Format of DOS\n" > $File_Name.intrans_
echo -e "0 0 0 0" # iskip (not presently used) idebug setgap shiftgap\n" >> $File_Name.intrans_
echo -e "$ChemicalPotential 0.0005 0.4 $Electron_number # Fermilevel (Ry), energygrid, energy span around Fermilevel, number of electrons\n" >> $File_Name.intrans_
echo -e "CALC" # CALC (calculate expansion coeff), NOCALC read from file\n" >> $File_Name.intrans_
echo -e "10" # lpfac, number of latt-points per k-point\n" >> $File_Name.intrans_
echo -e "BOLTZ" # run mode (only BOLTZ is supported)\n" >> $File_Name.intrans_
echo -e ".30" # (efcut) energy range of chemical potential\n" >> $File_Name.intrans_
echo -e "$ElectronicTemperature $ElectronicTemperature # Tmax, temperature grid\n" >> $File_Name.intrans_
echo -e "-1." # energyrange of bands given individual DOS output sig_xxx and dos_xxx (xxx is band number)\n" >> $File_Name.intrans_
echo -e "HISTO\n" >> $File_Name.intrans_
grep -v '^$s*$' $File_Name.intrans_ > $File_Name.intrans
rm $File_Name.intrans_
echo -e ".intrans file for BoltzTraP has been generated\n"
echo -e "Conversion has been finished.\n"
echo -e "Directory is $File_Name\n"
#####END:::Non-colliner #####
rm $File_Name.energysodammy
else ##else 2
#####Start::Colliner #####
if [ $Spinpolarization_switch = on -o $Spinpolarization_switch = ON -o $Spinpolarization_switch = On ] ; then #if 4
##Start:: spinpolarization on###
###Up spin####
echo -e "Please wait. Generating .energyup file ..."
kloopmax=$(grep kloop $Outputfile | tail -n 1 | cut -c 10-20)
klooooooymax=`expr $kloopmax - 1`
klooooooopmax=`expr $kloopmax + 1`
rm $File_Name.energyup &
touch $File_Name.energyup &
touch $File_Name.energydammy_1 &
touch $File_Name.energydammy_2 &
touch $File_Name.energydammy_3 &
touch $File_Name.energydammy_4 &
touch $File_Name.energydammy_5 &
touch $File_Name.energydammy_6 &
touch $File_Name.energydammy_7 &
touch $File_Name.energydammy_8 &
touch $File_Name.energy_1 &
touch $File_Name.energy_2 &

```

```

touch $File_Name.energy_3 &
touch $File_Name.energy_4 &
touch $File_Name.energy_5 &
touch $File_Name.energy_6 &
touch $File_Name.energy_7 &
touch $File_Name.energy_8 &
cp $Outputfile $File_Name.out1 &
cp $Outputfile $File_Name.out2 &
cp $Outputfile $File_Name.out3 &
cp $Outputfile $File_Name.out4 &
cp $Outputfile $File_Name.out5 &
cp $Outputfile $File_Name.out6 &
cp $Outputfile $File_Name.out7 &
cp $Outputfile $File_Name.out8 &
Amari=`expr $kloopmax % 8`
Amari_2=`expr $kloopmax - $Amari`
Parallel_1=`expr `$( ($Amari_2 / 8 % 1) `* 1`
Parallel_2=`expr `$( ($Amari_2 / 8 % 2) `* 2`
Parallel_3=`expr `$( ($Amari_2 / 8 % 3) `* 3`
Parallel_4=`expr `$( ($Amari_2 / 8 % 4) `* 4`
Parallel_5=`expr `$( ($Amari_2 / 8 % 5) `* 5`
Parallel_6=`expr `$( ($Amari_2 / 8 % 6) `* 6`
Parallel_7=`expr `$( ($Amari_2 / 8 % 7) `* 7`
Parallel_8=`expr `$( ($Amari_2 / 8 % 8) `* 8`
Parallel_1_=`expr $Parallel_1 + 1`
Parallel_2_=`expr $Parallel_2 + 1`
Parallel_3_=`expr $Parallel_3 + 1`
Parallel_4_=`expr $Parallel_4 + 1`
Parallel_5_=`expr $Parallel_5 + 1`
Parallel_6_=`expr $Parallel_6 + 1`
Parallel_7_=`expr $Parallel_7 + 1`
wait
#####1
###kloop = i ~ 1/8(max-Amari)####
for i in `seq 0 $Parallel_1`
do
touch eigen_1 &
touch eigen2_1 &
touch TEST1_1 &
touch TEST2_1 &
touch TEST3_1 &
touch TEST4_1 &
touch test3_1 &
touch test4_1 &
touch test5_1 &
wait

echo "Colliner_upspin:kloop kx ky kz:$i/$Parallel_1"
grep "kloop="$i$ -A 1 $File_Name.out1 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/&#x20/g' | cut -f 3 > TEST1_1 &
grep "kloop="$i$ -A 1 $File_Name.out1 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/&#x20/g' | cut -f 5 > TEST2_1 &
grep "kloop="$i$ -A 1 $File_Name.out1 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/&#x20/g' | cut -f 7 > TEST3_1 &
wait
paste TEST1_1 TEST2_1 TEST3_1 > TEST4_1
j=`expr $i + 1`
ei=$(grep "kloop="$j$ -B 2 $File_Name.out1 | head -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/&#x20/g' | cut -f 2)
k=`expr $ei + 1`
P=`expr $ei + 4`
grep "kloop="$i$ -A $P $File_Name.out1 | grep "kloop="$j$ -B $k | head -n $ei | sed 's/[^\t ]\+/&#x20/g' | cut -f 3 | awk '{ OFMT = "%.14f" } {print $1*2}' > test3_1 &
wait
sort -n test3_1 > test4_1
cat test4_1 | wc > eigen_1
cat eigen_1 | sed 's/[^\t ]\+/&#x20/g' | cut -f 2 > eigen2_1
paste TEST4_1 eigen2_1 > TEST5_1
cat TEST5_1 test4_1 > test5_1
cat test5_1 $File_Name.energydammy_1 >> $File_Name.energy_1

```

```

wait
rm test3_1 &
rm test4_1 &
rm test5_1 &
rm TEST1_1 &
rm TEST2_1 &
rm TEST3_1 &
rm TEST4_1 &
rm TEST5_1 &
rm eigen2_1 &
rm eigen_1 &
rm $File_Name.energydammy_1
touch $File_Name.energydammy_1
wait
done &
#####1
#####2
###kloop = i ~ 1/8(max-Amari)###
for i2 in `seq $Parallel_1_ $Parallel_2`
do
touch eigen_2 &
touch eigen2_2 &
touch TEST1_2 &
touch TEST2_2 &
touch TEST3_2 &
touch TEST4_2 &
touch test3_2 &
touch test4_2 &
touch test5_2 &
wait
echo "Colliner_upspin::kloop kx ky kz:$i2/$Parallel_2"
grep "kloop="$i2$ -A 1 $File_Name.out2 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 3 > TEST1_2 &
grep "kloop="$i2$ -A 1 $File_Name.out2 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 5 > TEST2_2 &
grep "kloop="$i2$ -A 1 $File_Name.out2 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 7 > TEST3_2 &
wait
paste TEST1_2 TEST2_2 TEST3_2 > TEST4_2
j2=`expr $i2 + 1`
ei2=$(grep "kloop="$j2$ -B 2 $File_Name.out2 | head -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 2)
k2=`expr $ei2 + 1`
P2=`expr $ei2 + 4`
grep "kloop="$i2$ -A $P2 $File_Name.out2 | grep "kloop="$j2$ -B $k2 | head -n $ei2 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 3 | awk '{ OFMT = "%.14f" } { print $1*2 }' > test3_2 &
wait
sort -n test3_2 > test4_2
more test4_2 | wc > eigen_2
more eigen_2 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 2 > eigen2_2
paste TEST4_2 eigen2_2 > TEST5_2
cat TEST5_2 test4_2 > test5_2
cat test5_2 $File_Name.energydammy_2 >> $File_Name.energy_2
wait
rm test3_2 &
rm test4_2 &
rm test5_2 &
rm TEST1_2 &
rm TEST2_2 &
rm TEST3_2 &
rm TEST4_2 &
rm TEST5_2 &
rm eigen2_2 &
rm eigen_2 &
rm $File_Name.energydammy_2
touch $File_Name.energydammy_2
wait
done &
#####2
#####3

```

```

###kloop = i ~ 1/8(max-Amari)###
for i3 in `seq $Parallel_2_ $Parallel_3`
do
touch eigen_3 &
touch eigen2_3 &
touch TEST1_3 &
touch TEST2_3 &
touch TEST3_3 &
touch TEST4_3 &
touch test3_3 &
touch test4_3 &
touch test5_3 &
wait
echo "Colliner_upspin::kloop kx ky kz:$i3/$Parallel_3"
grep "kloop="$i3$ -A 1 $File_Name.out3 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]\{1,2\}/g' | cut -f 3 > TEST1_3 &
grep "kloop="$i3$ -A 1 $File_Name.out3 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]\{1,2\}/g' | cut -f 5 > TEST2_3 &
grep "kloop="$i3$ -A 1 $File_Name.out3 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]\{1,2\}/g' | cut -f 7 > TEST3_3 &
wait
paste TEST1_3 TEST2_3 TEST3_3 > TEST4_3
j3=`expr $i3 + 1`
ei3=$(grep "kloop="$j3$ -B 2 $File_Name.out3 | head -n 1 | sed 's/[Yt ]\{1,2\}/g' | cut -f 2)
k3=`expr $ei3 + 1`
P3=`expr $ei3 + 4`
grep "kloop="$i3$ -A $P3 $File_Name.out3 | grep "kloop="$j3$ -B $k3 | head -n $ei3 | sed 's/[Yt ]\{1,2\}/g' | cut -f 3 | awk '{ OFMT = "%.14f" } {print $1*2}' > test3_3 &
wait
sort -n test3_3 > test4_3
more test4_3 | wc > eigen_3
more eigen_3 | sed 's/[Yt ]\{1,2\}/g' | cut -f 2 > eigen2_3
paste TEST4_3 eigen2_3 > TEST5_3
cat TEST5_3 test4_3 > test5_3
cat test5_3 $File_Name.energydammy_3 >> $File_Name.energy_3
wait
rm test3_3 &
rm test4_3 &
rm test5_3 &
rm TEST1_3 &
rm TEST2_3 &
rm TEST3_3 &
rm TEST4_3 &
rm TEST5_3 &
rm eigen2_3 &
rm eigen_3 &
rm $File_Name.energydammy_3
touch $File_Name.energydammy_3
wait
done &
#####3
#####4
###kloop = i ~ 1/8(max-Amari)###
for i4 in `seq $Parallel_3_ $Parallel_4`
do
touch eigen_4 &
touch eigen2_4 &
touch TEST1_4 &
touch TEST2_4 &
touch TEST3_4 &
touch TEST4_4 &
touch test3_4 &
touch test4_4 &
touch test5_4 &
wait
echo "Colliner_upspin::kloop kx ky kz:$i4/$Parallel_4"
grep "kloop="$i4$ -A 1 $File_Name.out4 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]\{1,2\}/g' | cut -f 3 > TEST1_4 &
grep "kloop="$i4$ -A 1 $File_Name.out4 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]\{1,2\}/g' | cut -f 5 > TEST2_4 &
grep "kloop="$i4$ -A 1 $File_Name.out4 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]\{1,2\}/g' | cut -f 7 > TEST3_4 &

```



```

wait
paste TEST1_4 TEST2_4 TEST3_4 > TEST4_4
j4=`expr $i4 + 1`
ei4=$(grep "kloop="$j4$ -B 2 $File_Name.out4 | head -n 1 | sed 's/[Ït ]Ï+/Ït/g' | cut -f2)
k4=`expr $ei4 + 1`
P4=`expr $ei4 + 4`
grep "kloop="$i4$ -A $P4 $File_Name.out4| grep "kloop="$j4$ -B $k4 | head -n $ei4 | sed 's/[Ït ]Ï+/Ït/g' | cut -f3 | awk '{ OFMT = "%.14f"} {print $1*2}' > test3_4 &
wait
sort -n test3_4 > test4_4
more test4_4 | wc > eigen_4
more eigen_4 | sed 's/[Ït ]Ï+/Ït/g' | cut -f2 > eigen2_4
paste TEST4_4 eigen2_4 > TEST5_4
cat TEST5_4 test4_4 > test5_4
cat test5_4 $File_Name.energydammy_4 >> $File_Name.energy_4
wait
rm test3_4 &
rm test4_4 &
rm test5_4 &
rm TEST1_4 &
rm TEST2_4 &
rm TEST3_4 &
rm TEST4_4 &
rm TEST5_4 &
rm eigen2_4 &
rm eigen_4 &
rm $File_Name.energydammy_4
touch $File_Name.energydammy_4
wait
done &

#####4
#####5

###kloop = i ~ 1/8(max-Amari)###
for i5 in `seq $Parallel_4_ $Parallel_5`
do
touch eigen_5 &
touch eigen2_5 &
touch TEST1_5 &
touch TEST2_5 &
touch TEST3_5 &
touch TEST4_5 &
touch test3_5 &
touch test4_5 &
touch test5_5 &
wait
echo "Colliner_upspin:kloop kx ky kz:$i5/$Parallel_5"
grep "kloop="$i5$ -A 1 $File_Name.out5 | tail -n 1 | sed 's/[Ït ]Ï+/Ït/g' | cut -f3 > TEST1_5 &
grep "kloop="$i5$ -A 1 $File_Name.out5 | tail -n 1 | sed 's/[Ït ]Ï+/Ït/g' | cut -f5 > TEST2_5 &
grep "kloop="$i5$ -A 1 $File_Name.out5 | tail -n 1 | sed 's/[Ït ]Ï+/Ït/g' | cut -f7 > TEST3_5 &
wait
paste TEST1_5 TEST2_5 TEST3_5 > TEST4_5
j5=`expr $i5 + 1`
ei5=$(grep "kloop="$j5$ -B 2 $File_Name.out5 | head -n 1 | sed 's/[Ït ]Ï+/Ït/g' | cut -f2)
k5=`expr $ei5 + 1`
P5=`expr $ei5 + 4`
grep "kloop="$i5$ -A $P5 $File_Name.out5| grep "kloop="$j5$ -B $k5 | head -n $ei5 | sed 's/[Ït ]Ï+/Ït/g' | cut -f3 | awk '{ OFMT = "%.14f"} {print $1*2}' > test3_5 &
wait
sort -n test3_5 > test4_5
more test4_5 | wc > eigen_5
more eigen_5 | sed 's/[Ït ]Ï+/Ït/g' | cut -f2 > eigen2_5
paste TEST4_5 eigen2_5 > TEST5_5
cat TEST5_5 test4_5 > test5_5
cat test5_5 $File_Name.energydammy_5 >> $File_Name.energy_5
wait
rm test3_5 &
rm test4_5 &

```

```

rm test5_5 &
rm TEST1_5 &
rm TEST2_5 &
rm TEST3_5 &
rm TEST4_5 &
rm TEST5_5 &
rm eigen2_5 &
rm eigen_5 &
rm $File_Name.energydammy_5
touch $File_Name.energydammy_5
wait
done &
#####5
#####6
###kloop = i ~ 1/8(max-Amari)####
for i6 in `seq $Parallel_5_ $Parallel_6`
do
touch eigen_6 &
touch eigen2_6 &
touch TEST1_6 &
touch TEST2_6 &
touch TEST3_6 &
touch TEST4_6 &
touch test3_6 &
touch test4_6 &
touch test5_6 &
wait
echo "Colliner_upspin::kloop kx ky kz:$i6/$Parallel_6"
grep "kloop="$i6$ -A 1 $File_Name.out6 | tail -n 1 | sed 's/[¥t ]¥+/¥t/g' | cut -f 3 > TEST1_6 &
grep "kloop="$i6$ -A 1 $File_Name.out6 | tail -n 1 | sed 's/[¥t ]¥+/¥t/g' | cut -f 5 > TEST2_6 &
grep "kloop="$i6$ -A 1 $File_Name.out6 | tail -n 1 | sed 's/[¥t ]¥+/¥t/g' | cut -f 7 > TEST3_6 &
wait
paste TEST1_6 TEST2_6 TEST3_6 > TEST4_6
j6=`expr $i6 + 1`
ei6=$(grep "kloop="$j6$ -B 2 $File_Name.out6 | head -n 1 | sed 's/[¥t ]¥+/¥t/g' | cut -f 2)
k6=`expr $ei6 + 1`
P6=`expr $ei6 + 4`
grep "kloop="$i6$ -A $P6 $File_Name.out6 | grep "kloop="$j6$ -B $k6 | head -n $ei6 | sed 's/[¥t ]¥+/¥t/g' | cut -f 3 | awk '{ OFMT = "%.14f" } {print $1*2}' > test3_6 &
wait
sort -n test3_6 > test4_6
more test4_6 | wc > eigen_6
more eigen_6 | sed 's/[¥t ]¥+/¥t/g' | cut -f 2 > eigen2_6
paste TEST4_6 eigen2_6 > TEST5_6
cat TEST5_6 test4_6 > test5_6
cat test5_6 $File_Name.energydammy_6 >> $File_Name.energy_6
wait
rm test3_6 &
rm test4_6 &
rm test5_6 &
rm TEST1_6 &
rm TEST2_6 &
rm TEST3_6 &
rm TEST4_6 &
rm TEST5_6 &
rm eigen2_6 &
rm eigen_6 &
rm $File_Name.energydammy_6
touch $File_Name.energydammy_6
wait
done &
#####6
#####7
###kloop = i ~ 1/8(max-Amari)####
for i7 in `seq $Parallel_6_ $Parallel_7`
do

```

```

touch eigen_7 &
touch eigen2_7 &
touch TEST1_7 &
touch TEST2_7 &
touch TEST3_7 &
touch TEST4_7 &
touch test3_7 &
touch test4_7 &
touch test5_7 &
wait
echo "Colliner_upspin:kloop kx ky kz:$i7/$Parallel_7"
grep "kloop="$i7$ -A 1 $File_Name.out7 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]W+/\t/g' | cut -f 3 > TEST1_7 &
grep "kloop="$i7$ -A 1 $File_Name.out7 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]W+/\t/g' | cut -f 5 > TEST2_7 &
grep "kloop="$i7$ -A 1 $File_Name.out7 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]W+/\t/g' | cut -f 7 > TEST3_7 &
wait
paste TEST1_7 TEST2_7 TEST3_7 > TEST4_7
j7=`expr $i7 + 1`
ei7=$(grep "kloop="$j7$ -B 2 $File_Name.out7 | head -n 1 | sed 's/[Yt ]W+/\t/g' | cut -f 2)
k7=`expr $ei7 + 1`
P7=`expr $ei7 + 4`
grep "kloop="$i7$ -A $P7 $File_Name.out7 | grep "kloop="$j7$ -B $k7 | head -n $ei7 | sed 's/[Yt ]W+/\t/g' | cut -f 3 | awk '{ OFMT = "%.14f"} {print $1*2}' > test3_7 &
wait
sort -n test3_7 > test4_7
more test4_7 | wc > eigen_7
more eigen_7 | sed 's/[Yt ]W+/\t/g' | cut -f 2 > eigen2_7
paste TEST4_7 eigen2_7 > TEST5_7
cat TEST5_7 test4_7 > test5_7
cat test5_7 $File_Name.energydammy_7 >> $File_Name.energy_7
wait
rm test3_7 &
rm test4_7 &
rm test5_7 &
rm TEST1_7 &
rm TEST2_7 &
rm TEST3_7 &
rm TEST4_7 &
rm eigen2_7 &
rm eigen_7 &
rm TEST5_7 &
rm $File_Name.energydammy_7
touch $File_Name.energydammy_7
wait
done &
#####7
#####8
###kloop = i ~ 1/8(max-Amari)###
for i8 in `seq $Parallel_7 $klooopmax`
do
touch eigen_8 &
touch eigen2_8 &
touch TEST1_8 &
touch TEST2_8 &
touch TEST3_8 &
touch TEST4_8 &
touch test3_8 &
touch test4_8 &
touch test5_8 &
wait
echo "Colliner_upspin:kloop kx ky kz:$i8/$klooopmax"
grep "kloop="$i8$ -A 1 $File_Name.out8 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]W+/\t/g' | cut -f 3 > TEST1_8 &
grep "kloop="$i8$ -A 1 $File_Name.out8 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]W+/\t/g' | cut -f 5 > TEST2_8 &
grep "kloop="$i8$ -A 1 $File_Name.out8 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]W+/\t/g' | cut -f 7 > TEST3_8 &
wait
paste TEST1_8 TEST2_8 TEST3_8 > TEST4_8
j8=`expr $i8 + 1`

```

```

ei8=$(grep "kloop="$j8$ -B 2 $File_Name.out8 | head -n 1 | sed 's/[Ït ]Ï+/Ït/g' | cut -f2)
k8=`expr $ei8 + 1`
P8=`expr $ei8 + 4`
grep "kloop="$i8$ -A $P8 $File_Name.out8| grep "kloop="$j8$ -B $k8 | head -n $ei8 | sed 's/[Ït ]Ï+/Ït/g' | cut -f3 | awk '{ OFMT = "%.14f"} {print $1*2}' > test3_8 &
wait
sort -n test3_8 > test4_8
more test4_8 | wc > eigen_8
more eigen_8 | sed 's/[Ït ]Ï+/Ït/g' | cut -f2 > eigen2_8
paste TEST4_8 eigen2_8 > TEST5_8
cat TEST5_8 test4_8 > test5_8
cat test5_8 $File_Name.energydammy_8 >> $File_Name.energy_8
wait
rm test3_8 &
rm test4_8 &
rm test5_8 &
rm TEST1_8 &
rm TEST2_8 &
rm TEST3_8 &
rm TEST4_8 &
rm TEST5_8 &
rm eigen2_8 &
rm eigen_8 &
rm $File_Name.energydammy_8
touch $File_Name.energydammy_8
wait
done &
wait
#####8
cat $File_Name.energy_1 $File_Name.energy_2 $File_Name.energy_3 $File_Name.energy_4 $File_Name.energy_5 $File_Name.energy_6 $File_Name.energy_7
$File_Name.energy_8 > $File_Name.energyyup
wait
####kloop = max####
touch $File_Name.energydammy
grep "kloop="$kloopmax$ -A 1 $outputfile | tail -n 1 | sed 's/[Ït ]Ï+/Ït/g' | cut -f3 > TEST1 &
grep "kloop="$kloopmax$ -A 1 $outputfile | tail -n 1 | sed 's/[Ït ]Ï+/Ït/g' | cut -f5 > TEST2 &
grep "kloop="$kloopmax$ -A 1 $outputfile | tail -n 1 | sed 's/[Ït ]Ï+/Ït/g' | cut -f7 > TEST3 &
wait
paste TEST1 TEST2 TEST3 > TEST4
ei=$(grep "kloop="$klooopmax$ -B 2 $outputfile | head -n 1 | sed 's/[Ït ]Ï+/Ït/g' | cut -f2)
U=`expr $ei + 2`
grep "kloop="$kloopmax$ -A $U $outputfile| tail -n $ei | sed 's/[Ït ]Ï+/Ït/g' | cut -f3 | awk '{ OFMT = "%.14f"} {print $1*2}' > test3 &
wait
sort -n test3 > test4
more test4 | wc > eigen
more eigen | sed 's/[Ït ]Ï+/Ït/g' | cut -f2 > eigen2
paste TEST4 eigen2 > TEST5
cat TEST5 test4 > test5
cat test5 $File_Name.energydammy >> $File_Name.energyyup
rm test3 &
rm test4 &
rm test5 &
rm TEST1 &
rm TEST2 &
rm TEST3 &
rm TEST4 &
rm TEST5 &
rm $File_Name.energydammy
touch $File_Name.energydammy
sed -i "1s/^/$klooooooopmaxÏn/" $File_Name.energyyup
sed -i "1s/^/Energy file of BoltzTrap for OpenMXÏn/" $File_Name.energyyup
echo -e ".energyyup file for BoltzTraP has been generated.Ïn"
rm $File_Name.out1
rm $File_Name.out2
rm $File_Name.out3
rm $File_Name.out4

```

```

rm $File_Name.out5
rm $File_Name.out6
rm $File_Name.out7
rm $File_Name.out8
rm $File_Name.energy_1
rm $File_Name.energy_2
rm $File_Name.energy_3
rm $File_Name.energy_4
rm $File_Name.energy_5
rm $File_Name.energy_6
rm $File_Name.energy_7
rm $File_Name.energy_8
rm $File_Name.energydammy_1
rm $File_Name.energydammy_2
rm $File_Name.energydammy_3
rm $File_Name.energydammy_4
rm $File_Name.energydammy_5
rm $File_Name.energydammy_6
rm $File_Name.energydammy_7
rm $File_Name.energydammy_8
rm eigen &
rm eigen2 &
###Down spin###
echo -e "Please wait. Generating .energydn file ..."
kloopmax=$(grep kloop $outfile | tail -n 1 | cut -c 10-20)
klooopmax=`expr $kloopmax - 1`
kloooooopmax=`expr $kloopmax + 1`
rm $File_Name.energydn &
touch $File_Name.energydn &
touch $File_Name.energydammy_1 &
touch $File_Name.energydammy_2 &
touch $File_Name.energydammy_3 &
touch $File_Name.energydammy_4 &
touch $File_Name.energydammy_5 &
touch $File_Name.energydammy_6 &
touch $File_Name.energydammy_7 &
touch $File_Name.energydammy_8 &
touch $File_Name.energy_1 &
touch $File_Name.energy_2 &
touch $File_Name.energy_3 &
touch $File_Name.energy_4 &
touch $File_Name.energy_5 &
touch $File_Name.energy_6 &
touch $File_Name.energy_7 &
touch $File_Name.energy_8 &
cp $outfile $File_Name.out1 &
cp $outfile $File_Name.out2 &
cp $outfile $File_Name.out3 &
cp $outfile $File_Name.out4 &
cp $outfile $File_Name.out5 &
cp $outfile $File_Name.out6 &
cp $outfile $File_Name.out7 &
cp $outfile $File_Name.out8 &
Amari=`expr $kloopmax % 8`
Amari_2=`expr $kloopmax - $Amari`
Parallel_1=`expr $( $Amari_2 / 8 % ) %* 1`
Parallel_2=`expr $( $Amari_2 / 8 % ) %* 2`
Parallel_3=`expr $( $Amari_2 / 8 % ) %* 3`
Parallel_4=`expr $( $Amari_2 / 8 % ) %* 4`
Parallel_5=`expr $( $Amari_2 / 8 % ) %* 5`
Parallel_6=`expr $( $Amari_2 / 8 % ) %* 6`
Parallel_7=`expr $( $Amari_2 / 8 % ) %* 7`
Parallel_8=`expr $( $Amari_2 / 8 % ) %* 8`
Parallel_1_=`expr $Parallel_1 + 1`
Parallel_2_=`expr $Parallel_2 + 1`

```

```

Parallel_3_='expr $Parallel_3 + 1'
Parallel_4_='expr $Parallel_4 + 1'
Parallel_5_='expr $Parallel_5 + 1'
Parallel_6_='expr $Parallel_6 + 1'
Parallel_7_='expr $Parallel_7 + 1'
wait
#####1
###kloop = i ~ 1/8(max-Amari)###
for i in `seq 0 $Parallel_1`
do
touch eigen_1 &
touch eigen2_1 &
touch TEST1_1 &
touch TEST2_1 &
touch TEST3_1 &
touch TEST4_1 &
touch test3_1 &
touch test4_1 &
touch test5_1 &
wait

echo "Colliner_donwspin::kloop kx ky kz:$i/$Parallel_1"
grep "kloop="$i$ -A 1 $File_Name.out1 | tail -n 1 | sed 's/[Ït ]ÿ+/Ït/g' | cut -f 3 > TEST1_1 &
grep "kloop="$i$ -A 1 $File_Name.out1 | tail -n 1 | sed 's/[Ït ]ÿ+/Ït/g' | cut -f 5 > TEST2_1 &
grep "kloop="$i$ -A 1 $File_Name.out1 | tail -n 1 | sed 's/[Ït ]ÿ+/Ït/g' | cut -f 7 > TEST3_1 &
wait
paste TEST1_1 TEST2_1 TEST3_1 > TEST4_1
j=`expr $i + 1`
ei=$(grep "kloop="$j$ -B 2 $File_Name.out1 | head -n 1 | sed 's/[Ït ]ÿ+/Ït/g' | cut -f 2)
k=`expr $ei + 1`
P=`expr $ei + 4`
grep "kloop="$i$ -A $P $File_Name.out1 | grep "kloop="$j$ -B $k | head -n $ei | sed 's/[Ït ]ÿ+/Ït/g' | cut -f 4 | awk '{ OFMT = "%.14f" } {print $1*2}' > test3_1 &
wait
sort -n test3_1 > test4_1
cat test4_1 | wc > eigen_1
cat eigen_1 | sed 's/[Ït ]ÿ+/Ït/g' | cut -f 2 > eigen2_1
paste TEST4_1 eigen2_1 > TEST5_1
cat TEST5_1 test4_1 > test5_1
cat test5_1 $File_Name.energydammy_1 >> $File_Name.energy_1
wait
rm test3_1 &
rm test4_1 &
rm test5_1 &
rm TEST1_1 &
rm TEST2_1 &
rm TEST3_1 &
rm TEST4_1 &
rm TEST5_1 &
rm eigen2_1 &
rm eigen_1 &
rm $File_Name.energydammy_1
touch $File_Name.energydammy_1
wait
done &
#####1
#####2
###kloop = i ~ 1/8(max-Amari)###
for i2 in `seq $Parallel_1_ $Parallel_2`
do
touch eigen_2 &
touch eigen2_2 &
touch TEST1_2 &
touch TEST2_2 &
touch TEST3_2 &
touch TEST4_2 &

```

```

touch test3_2 &
touch test4_2 &
touch test5_2 &
wait
echo "Colliner_donwspin::kloop kx ky kz:$i2/$Parallel_2"
grep "kloop="$i2$ -A 1 $File_Name.out2 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]W+/\t/g' | cut -f 3 > TEST1_2 &
grep "kloop="$i2$ -A 1 $File_Name.out2 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]W+/\t/g' | cut -f 5 > TEST2_2 &
grep "kloop="$i2$ -A 1 $File_Name.out2 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]W+/\t/g' | cut -f 7 > TEST3_2 &
wait
paste TEST1_2 TEST2_2 TEST3_2 > TEST4_2
j2=`expr $i2 + 1`
ei2=$(grep "kloop="$j2$ -B 2 $File_Name.out2 | head -n 1 | sed 's/[Yt ]W+/\t/g' | cut -f 2)
k2=`expr $ei2 + 1`
P2=`expr $ei2 + 4`
grep "kloop="$i2$ -A $P2 $File_Name.out2 | grep "kloop="$j2$ -B $k2 | head -n $ei2 | sed 's/[Yt ]W+/\t/g' | cut -f 4 | awk '{ OFMT = "%.14f"} {print $1*2}' > test3_2 &
wait
sort -n test3_2 > test4_2
more test4_2 | wc > eigen_2
more eigen_2 | sed 's/[Yt ]W+/\t/g' | cut -f 2 > eigen2_2
paste TEST4_2 eigen2_2 > TEST5_2
cat TEST5_2 test4_2 > test5_2
cat test5_2 $File_Name.energydammy_2 >> $File_Name.energy_2
wait
rm test3_2 &
rm test4_2 &
rm test5_2 &
rm TEST1_2 &
rm TEST2_2 &
rm TEST3_2 &
rm TEST4_2 &
rm TEST5_2 &
rm eigen2_2 &
rm eigen_2 &
rm $File_Name.energydammy_2
touch $File_Name.energydammy_2
wait
done &
#####2
#####3
###kloop = i ~ 1/8(max-Amari)###
for i3 in `seq $Parallel_2_ $Parallel_3`
do
touch eigen_3 &
touch eigen2_3 &
touch TEST1_3 &
touch TEST2_3 &
touch TEST3_3 &
touch TEST4_3 &
touch test3_3 &
touch test4_3 &
touch test5_3 &
wait
echo "Colliner_donwspin::kloop kx ky kz:$i3/$Parallel_3"
grep "kloop="$i3$ -A 1 $File_Name.out3 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]W+/\t/g' | cut -f 3 > TEST1_3 &
grep "kloop="$i3$ -A 1 $File_Name.out3 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]W+/\t/g' | cut -f 5 > TEST2_3 &
grep "kloop="$i3$ -A 1 $File_Name.out3 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]W+/\t/g' | cut -f 7 > TEST3_3 &
wait
paste TEST1_3 TEST2_3 TEST3_3 > TEST4_3
j3=`expr $i3 + 1`
ei3=$(grep "kloop="$j3$ -B 2 $File_Name.out3 | head -n 1 | sed 's/[Yt ]W+/\t/g' | cut -f 2)
k3=`expr $ei3 + 1`
P3=`expr $ei3 + 4`
grep "kloop="$i3$ -A $P3 $File_Name.out3 | grep "kloop="$j3$ -B $k3 | head -n $ei3 | sed 's/[Yt ]W+/\t/g' | cut -f 4 | awk '{ OFMT = "%.14f"} {print $1*2}' > test3_3 &
wait
sort -n test3_3 > test4_3

```

```

more test4_3 | wc > eigen_3
more eigen_3 | sed 's/[ÿ+/ÿt/g]' | cut -f2 > eigen2_3
paste TEST4_3 eigen2_3 > TEST5_3
cat TEST5_3 test4_3 > test5_3
cat test5_3 $File_Name.energydammy_3 >> $File_Name.energy_3
wait
rm test3_3 &
rm test4_3 &
rm test5_3 &
rm TEST1_3 &
rm TEST2_3 &
rm TEST3_3 &
rm TEST4_3 &
rm TEST5_3 &
rm eigen2_3 &
rm eigen_3 &
rm $File_Name.energydammy_3
touch $File_Name.energydammy_3
wait
done &

#####3
#####4

##kloop = i ~ 1/8(max-Amari)###
for i4 in `seq $Parallel_3_ $Parallel_4`
do
touch eigen_4 &
touch eigen2_4 &
touch TEST1_4 &
touch TEST2_4 &
touch TEST3_4 &
touch TEST4_4 &
touch test3_4 &
touch test4_4 &
touch test5_4 &
wait
echo "Colliner_donwspin::kloop kx ky kz:$i4/$Parallel_4"
grep "kloop="$i4$ -A 1 $File_Name.out4 | tail -n 1 | sed 's/[ÿ+/ÿt/g]' | cut -f3 > TEST1_4 &
grep "kloop="$i4$ -A 1 $File_Name.out4 | tail -n 1 | sed 's/[ÿ+/ÿt/g]' | cut -f5 > TEST2_4 &
grep "kloop="$i4$ -A 1 $File_Name.out4 | tail -n 1 | sed 's/[ÿ+/ÿt/g]' | cut -f7 > TEST3_4 &
wait
paste TEST1_4 TEST2_4 TEST3_4 > TEST4_4
j4=`expr $i4 + 1`
ei4=$(grep "kloop="$j4$ -B 2 $File_Name.out4 | head -n 1 | sed 's/[ÿ+/ÿt/g]' | cut -f2)
k4=`expr $ei4 + 1`
P4=`expr $ei4 + 4`
grep "kloop="$i4$ -A $P4 $File_Name.out4 | grep "kloop="$j4$ -B $k4 | head -n $ei4 | sed 's/[ÿ+/ÿt/g]' | cut -f4 | awk '{ OFMT = "%.14f"} {print $1*2}' > test3_4 &
wait
sort -n test3_4 > test4_4
more test4_4 | wc > eigen_4
more eigen_4 | sed 's/[ÿ+/ÿt/g]' | cut -f2 > eigen2_4
paste TEST4_4 eigen2_4 > TEST5_4
cat TEST5_4 test4_4 > test5_4
cat test5_4 $File_Name.energydammy_4 >> $File_Name.energy_4
wait
rm test3_4 &
rm test4_4 &
rm test5_4 &
rm TEST1_4 &
rm TEST2_4 &
rm TEST3_4 &
rm TEST4_4 &
rm TEST5_4 &
rm eigen2_4 &
rm eigen_4 &
rm $File_Name.energydammy_4

```



```

touch $File_Name.energydammy_4
wait
done &
#####4
#####5
###kloop = i ~ 1/8(max-Amari)###
for i5 in `seq $Parallel_4_ $Parallel_5`
do
touch eigen_5 &
touch eigen2_5 &
touch TEST1_5 &
touch TEST2_5 &
touch TEST3_5 &
touch TEST4_5 &
touch test3_5 &
touch test4_5 &
touch test5_5 &
wait
echo "Colliner_donwspin::kloop kx ky kz:$i5/$Parallel_5"
grep "kloop="$i5$ -A 1 $File_Name.out5 | tail -n 1 | sed 's/[Ït ]Ï+/Ït/g' | cut -f 3 > TEST1_5 &
grep "kloop="$i5$ -A 1 $File_Name.out5 | tail -n 1 | sed 's/[Ït ]Ï+/Ït/g' | cut -f 5 > TEST2_5 &
grep "kloop="$i5$ -A 1 $File_Name.out5 | tail -n 1 | sed 's/[Ït ]Ï+/Ït/g' | cut -f 7 > TEST3_5 &
wait
paste TEST1_5 TEST2_5 TEST3_5 > TEST4_5
j5=`expr $i5 + 1`
ei5=$(grep "kloop="$j5$ -B 2 $File_Name.out5 | head -n 1 | sed 's/[Ït ]Ï+/Ït/g' | cut -f 2)
k5=`expr $ei5 + 1`
P5=`expr $ei5 + 4`
grep "kloop="$i5$ -A $P5 $File_Name.out5 | grep "kloop="$j5$ -B $k5 | head -n $ei5 | sed 's/[Ït ]Ï+/Ït/g' | cut -f4 | awk '{ OFMT = "%.14f"} {print $1*2}' > test3_5 &
wait
sort -n test3_5 > test4_5
more test4_5 | wc > eigen_5
more eigen_5 | sed 's/[Ït ]Ï+/Ït/g' | cut -f2 > eigen2_5
paste TEST4_5 eigen2_5 > TEST5_5
cat TEST5_5 test4_5 > test5_5
cat test5_5 $File_Name.energydammy_5 >> $File_Name.energy_5
wait
rm test3_5 &
rm test4_5 &
rm test5_5 &
rm TEST1_5 &
rm TEST2_5 &
rm TEST3_5 &
rm TEST4_5 &
rm TEST5_5 &
rm eigen2_5 &
rm eigen_5 &
rm $File_Name.energydammy_5
touch $File_Name.energydammy_5
wait
done &
#####5
#####6
###kloop = i ~ 1/8(max-Amari)###
for i6 in `seq $Parallel_5_ $Parallel_6`
do
touch eigen_6 &
touch eigen2_6 &
touch TEST1_6 &
touch TEST2_6 &
touch TEST3_6 &
touch TEST4_6 &
touch test3_6 &
touch test4_6 &
touch test5_6 &

```

```

wait
echo "Colliner_donwspin::kloop kx ky kz:$i6/$Parallel_6"
grep "kloop="$i6$ -A 1 $File_Name.out6 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]\{1,2\}/g' | cut -f 3 > TEST1_6 &
grep "kloop="$i6$ -A 1 $File_Name.out6 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]\{1,2\}/g' | cut -f 5 > TEST2_6 &
grep "kloop="$i6$ -A 1 $File_Name.out6 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]\{1,2\}/g' | cut -f 7 > TEST3_6 &
wait
paste TEST1_6 TEST2_6 TEST3_6 > TEST4_6
j6=`expr $i6 + 1`
ei6=$(grep "kloop="$j6$ -B 2 $File_Name.out6 | head -n 1 | sed 's/[Yt ]\{1,2\}/g' | cut -f 2)
k6=`expr $ei6 + 1`
P6=`expr $ei6 + 4`
grep "kloop="$i6$ -A $P6 $File_Name.out6 | grep "kloop="$j6$ -B $k6 | head -n $ei6 | sed 's/[Yt ]\{1,2\}/g' | cut -f 4 | awk '{ OFMT = "%.14f"} {print $1*2}' > test3_6 &
wait
sort -n test3_6 > test4_6
more test4_6 | wc > eigen_6
more eigen_6 | sed 's/[Yt ]\{1,2\}/g' | cut -f 2 > eigen2_6
paste TEST4_6 eigen2_6 > TEST5_6
cat TEST5_6 test4_6 > test5_6
cat test5_6 $File_Name.energydammy_6 >> $File_Name.energy_6
wait
rm test3_6 &
rm test4_6 &
rm test5_6 &
rm TEST1_6 &
rm TEST2_6 &
rm TEST3_6 &
rm TEST4_6 &
rm TEST5_6 &
rm eigen2_6 &
rm eigen_6 &
rm $File_Name.energydammy_6
touch $File_Name.energydammy_6
wait
done &
#####6
#####7
###kloop = i ~ 1/8(max-Amari)###
for i7 in `seq $Parallel_6 $Parallel_7`
do
touch eigen_7 &
touch eigen2_7 &
touch TEST1_7 &
touch TEST2_7 &
touch TEST3_7 &
touch TEST4_7 &
touch test3_7 &
touch test4_7 &
touch test5_7 &
wait
echo "Colliner_donwspin::kloop kx ky kz:$i7/$Parallel_7"
grep "kloop="$i7$ -A 1 $File_Name.out7 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]\{1,2\}/g' | cut -f 3 > TEST1_7 &
grep "kloop="$i7$ -A 1 $File_Name.out7 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]\{1,2\}/g' | cut -f 5 > TEST2_7 &
grep "kloop="$i7$ -A 1 $File_Name.out7 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]\{1,2\}/g' | cut -f 7 > TEST3_7 &
wait
paste TEST1_7 TEST2_7 TEST3_7 > TEST4_7
j7=`expr $i7 + 1`
ei7=$(grep "kloop="$j7$ -B 2 $File_Name.out7 | head -n 1 | sed 's/[Yt ]\{1,2\}/g' | cut -f 2)
k7=`expr $ei7 + 1`
P7=`expr $ei7 + 4`
grep "kloop="$i7$ -A $P7 $File_Name.out7 | grep "kloop="$j7$ -B $k7 | head -n $ei7 | sed 's/[Yt ]\{1,2\}/g' | cut -f 4 | awk '{ OFMT = "%.14f"} {print $1*2}' > test3_7 &
wait
sort -n test3_7 > test4_7
more test4_7 | wc > eigen_7
more eigen_7 | sed 's/[Yt ]\{1,2\}/g' | cut -f 2 > eigen2_7
paste TEST4_7 eigen2_7 > TEST5_7

```

```

cat TEST5_7 test4_7 > test5_7
cat test5_7 $File_Name.energydammy_7 >> $File_Name.energy_7
wait
rm test3_7 &
rm test4_7 &
rm test5_7 &
rm TEST1_7 &
rm TEST2_7 &
rm TEST3_7 &
rm TEST4_7 &
rm eigen2_7 &
rm eigen_7 &
rm TEST5_7 &
rm $File_Name.energydammy_7
touch $File_Name.energydammy_7
wait
done &

#####7
#####8

##kloop = i ~ 1/8(max-Amari)###
for i8 in `seq $Parallel_7_ $klooopmax`
do
touch eigen_8 &
touch eigen2_8 &
touch TEST1_8 &
touch TEST2_8 &
touch TEST3_8 &
touch TEST4_8 &
touch test3_8 &
touch test4_8 &
touch test5_8 &
wait
echo "Colliner_donwspin::kloop kx ky kz:$i8/$klooopmax"
grep "kloop="$i8$ -A 1 $File_Name.out8 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 3 > TEST1_8 &
grep "kloop="$i8$ -A 1 $File_Name.out8 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 5 > TEST2_8 &
grep "kloop="$i8$ -A 1 $File_Name.out8 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 7 > TEST3_8 &
wait
paste TEST1_8 TEST2_8 TEST3_8 > TEST4_8
j8=`expr $i8 + 1`
ei8=$(grep "kloop="$j8$ -B 2 $File_Name.out8 | head -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 2)
k8=`expr $ei8 + 1`
P8=`expr $ei8 + 4`
grep "kloop="$i8$ -A $P8 $File_Name.out8 | grep "kloop="$j8$ -B $k8 | head -n $ei8 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 4 | awk '{ OFMT = "%.14f"} {print $1*2}' > test3_8 &
wait
sort -n test3_8 > test4_8
more test4_8 | wc > eigen_8
more eigen_8 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 2 > eigen2_8
paste TEST4_8 eigen2_8 > TEST5_8
cat TEST5_8 test4_8 > test5_8
cat test5_8 $File_Name.energydammy_8 >> $File_Name.energy_8
wait
rm test3_8 &
rm test4_8 &
rm test5_8 &
rm TEST1_8 &
rm TEST2_8 &
rm TEST3_8 &
rm TEST4_8 &
rm TEST5_8 &
rm eigen2_8 &
rm eigen_8 &
rm $File_Name.energydammy_8
touch $File_Name.energydammy_8
wait
done &

```

```

wait
#####8
cat $File_Name.energy_1 $File_Name.energy_2 $File_Name.energy_3 $File_Name.energy_4 $File_Name.energy_5 $File_Name.energy_6 $File_Name.energy_7
$File_Name.energy_8 > $File_Name.energydn
wait
####kloop = max####
touch $File_Name.energydammy
grep "kloop="$kloopmax$ -A 1 $Outputfile | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/&t/g' | cut -f 3 > TEST1 &
grep "kloop="$kloopmax$ -A 1 $Outputfile | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/&t/g' | cut -f 5 > TEST2 &
grep "kloop="$kloopmax$ -A 1 $Outputfile | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/&t/g' | cut -f 7 > TEST3 &
wait
paste TEST1 TEST2 TEST3 > TEST4
ei=$(grep "kloop="$klooopmax$ -B 2 $Outputfile | head -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/&t/g' | cut -f 2)
U=`expr $ei + 2`
grep "kloop="$kloopmax$ -A $U $Outputfile | tail -n $ei | sed 's/[^\t ]\+/&t/g' | cut -f 4 | awk '{ OFMT = "%.14f"} {print $1*2}' > test3 &
wait
sort -n test3 > test4
more test4 | wc > eigen
more eigen | sed 's/[^\t ]\+/&t/g' | cut -f 2 > eigen2
paste TEST4 eigen2 > TEST5
cat TEST5 test4 > test5
cat test5 $File_Name.energydammy >> $File_Name.energydn
rm test3 &
rm test4 &
rm test5 &
rm TEST1 &
rm TEST2 &
rm TEST3 &
rm TEST4 &
rm TEST5 &
rm $File_Name.energydammy
sed -i '1s/^$klooooooopmax&n/" $File_Name.energydn
sed -i '1s/^/Energy file of BoltzTrap for OpenMX&n/" $File_Name.energydn
echo -e ".energydn file for BoltzTraP has been generated.&n"
touch $File_Name.struct
LatticeUnit=$(grep Atoms.UnitVectors.Unit $File_Name.out | sed 's/[^\t ]\+/&t/g' | sed 's/^[ \t]*// ' | cut -f 2)
if grep 'a1 =' $Outputfile >/dev/null; then
    grep 'a1 = ' -A 2 $Outputfile | sed -e 's/^[ \t]*//g' | sed 's/[^\t ]\+/&t/g' | head -n 3 | awk '{ OFMT = "%.14f"} {print $3*1.889725989, $4*1.889725989, $5*1.889725989}' >
$File_Name.struct
else
if [ $LatticeUnit = Ang -o $LatticeUnit = ang ]; then #if 6
    awk '/<Atoms.UnitVectors/./Atoms.UnitVectors>/' $Outputfile | grep 'S' | tail -n 4 | head -n 3 | awk '{ OFMT = "%.14f"} {print $1*1.889725989, $2*1.889725989,
$3*1.889725989}' > $File_Name.struct
else #else 6
    awk '/<Atoms.UnitVectors/./Atoms.UnitVectors>/' $Outputfile | grep 'S' | tail -n 4 | head -n 3 | awk '{ OFMT = "%.14f"} {print $1, $2, $3}' > $File_Name.struct
fi #fi 6
fi
echo -e "1" >> $File_Name.struct
echo -e "1 0 0 0 1 0 0 0 1" >> $File_Name.struct
sed -i '1s/^/Structure file of BoltzTrap for OpenMX&n/" $File_Name.struct
echo -e ".struct file for BoltzTraP has been generated.&n"
touch $File_Name.intrans
touch $File_Name.intrans_
Chemicalpotential=$(grep Chemical $Outputfile | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/&t/g' | cut -f 6 | awk '{ OFMT = "%.14f"} {print $1*2}')
Electron_number=$(grep "Number of States" $Outputfile | sed 's/[^\t ]\+/&t/g' | cut -f 6 | awk '{s=($0<0)?-1:1;print int($0*s*1000+0.5)/1000;s;}')
ElectronicTemperature=$(grep scf.ElectronicTemperature $File_Name.out | sed 's/[^\t ]\+/&t/g' | sed 's/^[ \t]*// ' | cut -f 2)
echo -e "GENE # Format of DOS&n" > $File_Name.intrans_
echo -e "0 0 0 0.0 # iskip (not presently used) idebug setgap&n" >> $File_Name.intrans_
echo -e "SCHEMicalpotential 0.0005 0.4 $Electron_number # Fermilevel (Ry), energygrid, energy span around Fermilevel, number of electrons&n" >> $File_Name.intrans_
echo -e "CALC # CALC (calculate expansion coeff), NOCALC read from file&n" >> $File_Name.intrans_
echo -e "10 # lpfac, number of latt-points per k-point&n" >> $File_Name.intrans_
echo -e "BOLTZ # run mode (only BOLTZ is supported)&n" >> $File_Name.intrans_
echo -e ".30 # (efcut) energy range of chemical potential&n" >> $File_Name.intrans_
echo -e "$ElectronicTemperature $ElectronicTemperature # Tmax, temperature grid&n" >> $File_Name.intrans_
echo -e "-1. # energyrange of bands given individual DOS output sig_XXX and dos_XXX (XXX is band number)&n" >> $File_Name.intrans_

```

```

echo -e "HISTO¥n" >> $File_Name.intrans_
grep -v '^¥s*$' $File_Name.intrans_ > $File_Name.intrans
rm $File_Name.intrans_
echo -e ".intrans file for BoltzTraP has been generated.¥n"
echo -e "Conversion has been finished.¥n"
echo -e "Directory is $File_Name¥n"
rm $File_Name.out1 &
rm $File_Name.out2 &
rm $File_Name.out3 &
rm $File_Name.out4 &
rm $File_Name.out5 &
rm $File_Name.out6 &
rm $File_Name.out7 &
rm $File_Name.out8 &
rm $File_Name.energy_1 &
rm $File_Name.energy_2 &
rm $File_Name.energy_3 &
rm $File_Name.energy_4 &
rm $File_Name.energy_5 &
rm $File_Name.energy_6 &
rm $File_Name.energy_7 &
rm $File_Name.energy_8 &
rm $File_Name.energydammy_1 &
rm $File_Name.energydammy_2 &
rm $File_Name.energydammy_3 &
rm $File_Name.energydammy_4 &
rm $File_Name.energydammy_5 &
rm $File_Name.energydammy_6 &
rm $File_Name.energydammy_7 &
rm $File_Name.energydammy_8 &
rm eigen &
rm eigen2 &
wait
else #4
##Start:: Average band (up down spin) ###
echo -e "Please wait. Generating .energy file ..."
kloopmax=$(grep kloop $outfile | tail -n 1 | cut -c 10-20)
klooopmax=`expr $kloopmax - 1`
klooooooopmax=`expr $klooopmax + 1`
rm $File_Name.energy
touch $File_Name.energy
touch $File_Name.energydammy_1
touch $File_Name.energydammy_2
touch $File_Name.energydammy_3
touch $File_Name.energydammy_4
touch $File_Name.energydammy_5
touch $File_Name.energydammy_6
touch $File_Name.energydammy_7
touch $File_Name.energydammy_8
touch $File_Name.energy_1
touch $File_Name.energy_2
touch $File_Name.energy_3
touch $File_Name.energy_4
touch $File_Name.energy_5
touch $File_Name.energy_6
touch $File_Name.energy_7
touch $File_Name.energy_8
cp $outfile $File_Name.out1
cp $outfile $File_Name.out2
cp $outfile $File_Name.out3
cp $outfile $File_Name.out4
cp $outfile $File_Name.out5
cp $outfile $File_Name.out6
cp $outfile $File_Name.out7
cp $outfile $File_Name.out8

```

```

Amari=`expr $kloopmax % 8`
Amari_2=`expr $kloopmax - $Amari`
Parallel_1=`expr `$( ($Amari_2 / 8 % 1) `* 1`
Parallel_2=`expr `$( ($Amari_2 / 8 % 2) `* 2`
Parallel_3=`expr `$( ($Amari_2 / 8 % 3) `* 3`
Parallel_4=`expr `$( ($Amari_2 / 8 % 4) `* 4`
Parallel_5=`expr `$( ($Amari_2 / 8 % 5) `* 5`
Parallel_6=`expr `$( ($Amari_2 / 8 % 6) `* 6`
Parallel_7=`expr `$( ($Amari_2 / 8 % 7) `* 7`
Parallel_8=`expr `$( ($Amari_2 / 8 % 8) `* 8`
Parallel_1_=`expr $Parallel_1 + 1`
Parallel_2_=`expr $Parallel_2 + 1`
Parallel_3_=`expr $Parallel_3 + 1`
Parallel_4_=`expr $Parallel_4 + 1`
Parallel_5_=`expr $Parallel_5 + 1`
Parallel_6_=`expr $Parallel_6 + 1`
Parallel_7_=`expr $Parallel_7 + 1`
wait
#####1
###kloop = i ~ 1/8(max-Amari)###
for i in `seq 0 $Parallel_1`
do
touch eigen_1 &
touch eigen2_1 &
touch TEST1_1 &
touch TEST2_1 &
touch TEST3_1 &
touch TEST4_1 &
touch test3_1 &
touch test4_1 &
touch test5_1 &
wait

echo "Colliner::kloop kx ky kz:$(($Parallel_1)"
grep "kloop="`$i$ -A 1 $File_Name.out1 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 3 > TEST1_1 &
grep "kloop="`$i$ -A 1 $File_Name.out1 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 5 > TEST2_1 &
grep "kloop="`$i$ -A 1 $File_Name.out1 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 7 > TEST3_1 &
wait
paste TEST1_1 TEST2_1 TEST3_1 > TEST4_1
j=`expr $i + 1`
ei=$(grep "kloop="`$j$ -B 2 $File_Name.out1 | head -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 2)
k=`expr $ei + 1`
P=`expr $ei + 4`
grep "kloop="`$i$ -A $P $File_Name.out1 | grep "kloop="`$j$ -B $k | head -n $ei | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 3 | awk '{ OFMT = "%.14f" } {print $1*2}' > test3_1 &
wait
sort -n test3_1 > test4_1
cat test4_1 | wc > eigen_1
cat eigen_1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 2 > eigen2_1
paste TEST4_1 eigen2_1 > TEST5_1
cat TEST5_1 test4_1 > test5_1
cat test5_1 $File_Name.energydammy_1 >> $File_Name.energy_1
wait
rm test3_1 &
rm test4_1 &
rm test5_1 &
rm TEST1_1 &
rm TEST2_1 &
rm TEST3_1 &
rm TEST4_1 &
rm TEST5_1 &
rm eigen2_1 &
rm eigen_1 &
rm $File_Name.energydammy_1
touch $File_Name.energydammy_1
wait

```

```

done &
#####1
#####2
###kloop = i ~ 1/8(max-Amari)###
for i2 in `seq $Parallel_1_ $Parallel_2`
do
touch eigen_2 &
touch eigen2_2 &
touch TEST1_2 &
touch TEST2_2 &
touch TEST3_2 &
touch TEST4_2 &
touch test3_2 &
touch test4_2 &
touch test5_2 &
wait
echo "Colliner::kloop kx ky kz:$i2/$Parallel_2"
grep "kloop="$i2$ -A 1 $File_Name.out2 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]Y+/Yt/g' | cut -f3 > TEST1_2 &
grep "kloop="$i2$ -A 1 $File_Name.out2 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]Y+/Yt/g' | cut -f5 > TEST2_2 &
grep "kloop="$i2$ -A 1 $File_Name.out2 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]Y+/Yt/g' | cut -f7 > TEST3_2 &
wait
paste TEST1_2 TEST2_2 TEST3_2 > TEST4_2
j2=`expr $i2 + 1`
ei2=$(grep "kloop="$j2$ -B 2 $File_Name.out2 | head -n 1 | sed 's/[Yt ]Y+/Yt/g' | cut -f2)
k2=`expr $ei2 + 1`
P2=`expr $ei2 + 4`
grep "kloop="$i2$ -A $P2 $File_Name.out2 | grep "kloop="$j2$ -B $k2 | head -n $ei2 | sed 's/[Yt ]Y+/Yt/g' | cut -f3 | awk '{ OFMT = "%.14f"} {print $1*2}' > test3_2 &
wait
sort -n test3_2 > test4_2
more test4_2 | wc > eigen_2
more eigen_2 | sed 's/[Yt ]Y+/Yt/g' | cut -f2 > eigen2_2
paste TEST4_2 eigen2_2 > TEST5_2
cat TEST5_2 test4_2 > test5_2
cat test5_2 $File_Name.energydammy_2 >> $File_Name.energy_2
wait
rm test3_2 &
rm test4_2 &
rm test5_2 &
rm TEST1_2 &
rm TEST2_2 &
rm TEST3_2 &
rm TEST4_2 &
rm TEST5_2 &
rm eigen2_2 &
rm eigen_2 &
rm $File_Name.energydammy_2
touch $File_Name.energydammy_2
wait
done &
#####2
#####3
###kloop = i ~ 1/8(max-Amari)###
for i3 in `seq $Parallel_2_ $Parallel_3`
do
touch eigen_3 &
touch eigen2_3 &
touch TEST1_3 &
touch TEST2_3 &
touch TEST3_3 &
touch TEST4_3 &
touch test3_3 &
touch test4_3 &
touch test5_3 &
wait
echo "Colliner::kloop kx ky kz:$i3/$Parallel_3"

```

```

grep "kloop="$i3$ -A 1 $File_Name.out3 | tail -n 1 | sed 's/[Ït ]\+/ /g' | cut -f 3 > TEST1_3 &
grep "kloop="$i3$ -A 1 $File_Name.out3 | tail -n 1 | sed 's/[Ït ]\+/ /g' | cut -f 5 > TEST2_3 &
grep "kloop="$i3$ -A 1 $File_Name.out3 | tail -n 1 | sed 's/[Ït ]\+/ /g' | cut -f 7 > TEST3_3 &
wait
paste TEST1_3 TEST2_3 TEST3_3 > TEST4_3
j3=`expr $i3 + 1`
ei3=$(grep "kloop="$j3$ -B 2 $File_Name.out3 | head -n 1 | sed 's/[Ït ]\+/ /g' | cut -f 2)
k3=`expr $ei3 + 1`
P3=`expr $ei3 + 4`
grep "kloop="$i3$ -A $P3 $File_Name.out3 | grep "kloop="$j3$ -B $k3 | head -n $ei3 | sed 's/[Ït ]\+/ /g' | cut -f 3 | awk '{ OFMT = "%.14f"} {print $1*2}' > test3_3 &
wait
sort -n test3_3 > test4_3
more test4_3 | wc > eigen_3
more eigen_3 | sed 's/[Ït ]\+/ /g' | cut -f 2 > eigen2_3
paste TEST4_3 eigen2_3 > TEST5_3
cat TEST5_3 test4_3 > test5_3
cat test5_3 $File_Name.energydammy_3 >> $File_Name.energy_3
wait
rm test3_3 &
rm test4_3 &
rm test5_3 &
rm TEST1_3 &
rm TEST2_3 &
rm TEST3_3 &
rm TEST4_3 &
rm TEST5_3 &
rm eigen2_3 &
rm eigen_3 &
rm $File_Name.energydammy_3
touch $File_Name.energydammy_3
wait
done &
#####3
#####4
###kloop = i ~ 1/8(max-Amari)###
for i4 in `seq $Parallel_3_ $Parallel_4`
do
touch eigen_4 &
touch eigen2_4 &
touch TEST1_4 &
touch TEST2_4 &
touch TEST3_4 &
touch TEST4_4 &
touch test3_4 &
touch test4_4 &
touch test5_4 &
wait
echo "Colliner::kloop kx ky kz:$i4/$Parallel_4"
grep "kloop="$i4$ -A 1 $File_Name.out4 | tail -n 1 | sed 's/[Ït ]\+/ /g' | cut -f 3 > TEST1_4 &
grep "kloop="$i4$ -A 1 $File_Name.out4 | tail -n 1 | sed 's/[Ït ]\+/ /g' | cut -f 5 > TEST2_4 &
grep "kloop="$i4$ -A 1 $File_Name.out4 | tail -n 1 | sed 's/[Ït ]\+/ /g' | cut -f 7 > TEST3_4 &
wait
paste TEST1_4 TEST2_4 TEST3_4 > TEST4_4
j4=`expr $i4 + 1`
ei4=$(grep "kloop="$j4$ -B 2 $File_Name.out4 | head -n 1 | sed 's/[Ït ]\+/ /g' | cut -f 2)
k4=`expr $ei4 + 1`
P4=`expr $ei4 + 4`
grep "kloop="$i4$ -A $P4 $File_Name.out4 | grep "kloop="$j4$ -B $k4 | head -n $ei4 | sed 's/[Ït ]\+/ /g' | cut -f 3 | awk '{ OFMT = "%.14f"} {print $1*2}' > test3_4 &
wait
sort -n test3_4 > test4_4
more test4_4 | wc > eigen_4
more eigen_4 | sed 's/[Ït ]\+/ /g' | cut -f 2 > eigen2_4
paste TEST4_4 eigen2_4 > TEST5_4
cat TEST5_4 test4_4 > test5_4
cat test5_4 $File_Name.energydammy_4 >> $File_Name.energy_4

```



```

wait
rm test3_4 &
rm test4_4 &
rm test5_4 &
rm TEST1_4 &
rm TEST2_4 &
rm TEST3_4 &
rm TEST4_4 &
rm TEST5_4 &
rm eigen2_4 &
rm eigen_4 &
rm $File_Name.energydammy_4
touch $File_Name.energydammy_4
wait
done &
#####4
#####5
###kloop = i ~ 1/8(max-Amari)###
for i5 in `seq $Parallel_4_ $Parallel_5`
do
touch eigen_5 &
touch eigen2_5 &
touch TEST1_5 &
touch TEST2_5 &
touch TEST3_5 &
touch TEST4_5 &
touch test3_5 &
touch test4_5 &
touch test5_5 &
wait
echo "Colliner::kloop kx ky kz:$i5/$Parallel_5"
grep "kloop="$i5$ -A 1 $File_Name.out5 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 3 > TEST1_5 &
grep "kloop="$i5$ -A 1 $File_Name.out5 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 5 > TEST2_5 &
grep "kloop="$i5$ -A 1 $File_Name.out5 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 7 > TEST3_5 &
wait
paste TEST1_5 TEST2_5 TEST3_5 > TEST4_5
j5=`expr $i5 + 1`
ei5=$(grep "kloop="$j5$ -B 2 $File_Name.out5 | head -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 2)
k5=`expr $ei5 + 1`
P5=`expr $ei5 + 4`
grep "kloop="$i5$ -A $P5 $File_Name.out5 | grep "kloop="$j5$ -B $k5 | head -n $ei5 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 3 | awk '{ OFMT = "%.14f"} {print $1*2}' > test3_5 &
wait
sort -n test3_5 > test4_5
more test4_5 | wc > eigen_5
more eigen_5 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 2 > eigen2_5
paste TEST4_5 eigen2_5 > TEST5_5
cat TEST5_5 test4_5 > test5_5
cat test5_5 $File_Name.energydammy_5 >> $File_Name.energy_5
wait
rm test3_5 &
rm test4_5 &
rm test5_5 &
rm TEST1_5 &
rm TEST2_5 &
rm TEST3_5 &
rm TEST4_5 &
rm TEST5_5 &
rm eigen2_5 &
rm eigen_5 &
rm $File_Name.energydammy_5
touch $File_Name.energydammy_5
wait
done &
#####5
#####6

```

```

###kloop = i ~ 1/8(max-Amari)####
for i6 in `seq $Parallel_5_ $Parallel_6`
do
touch eigen_6 &
touch eigen2_6 &
touch TEST1_6 &
touch TEST2_6 &
touch TEST3_6 &
touch TEST4_6 &
touch test3_6 &
touch test4_6 &
touch test5_6 &
wait
echo "Colliner::kloop kx ky kz:$i6/$Parallel_6"
grep "kloop="$i6$ -A 1 $File_Name.out6 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]\{+/ /g' | cut -f 3 > TEST1_6 &
grep "kloop="$i6$ -A 1 $File_Name.out6 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]\{+/ /g' | cut -f 5 > TEST2_6 &
grep "kloop="$i6$ -A 1 $File_Name.out6 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]\{+/ /g' | cut -f 7 > TEST3_6 &
wait
paste TEST1_6 TEST2_6 TEST3_6 > TEST4_6
j6=`expr $i6 + 1`
eif6=$(grep "kloop="$j6$ -B 2 $File_Name.out6 | head -n 1 | sed 's/[Yt ]\{+/ /g' | cut -f 2)
k6=`expr $eif6 + 1`
P6=`expr $eif6 + 4`
grep "kloop="$i6$ -A $P6 $File_Name.out6 | grep "kloop="$j6$ -B $k6 | head -n $eif6 | sed 's/[Yt ]\{+/ /g' | cut -f 3 | awk '{ OFMT = "%.14f" } {print $1*2}' > test3_6 &
wait
sort -n test3_6 > test4_6
more test4_6 | wc > eigen_6
more eigen_6 | sed 's/[Yt ]\{+/ /g' | cut -f 2 > eigen2_6
paste TEST4_6 eigen2_6 > TEST5_6
cat TEST5_6 test4_6 > test5_6
cat test5_6 $File_Name.energydammy_6 >> $File_Name.energy_6
wait
rm test3_6 &
rm test4_6 &
rm test5_6 &
rm TEST1_6 &
rm TEST2_6 &
rm TEST3_6 &
rm TEST4_6 &
rm TEST5_6 &
rm eigen2_6 &
rm eigen_6 &
rm $File_Name.energydammy_6
touch $File_Name.energydammy_6
wait
done &
#####6
#####7
###kloop = i ~ 1/8(max-Amari)####
for i7 in `seq $Parallel_6_ $Parallel_7`
do
touch eigen_7 &
touch eigen2_7 &
touch TEST1_7 &
touch TEST2_7 &
touch TEST3_7 &
touch TEST4_7 &
touch test3_7 &
touch test4_7 &
touch test5_7 &
wait
echo "Colliner::kloop kx ky kz:$i7/$Parallel_7"
grep "kloop="$i7$ -A 1 $File_Name.out7 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]\{+/ /g' | cut -f 3 > TEST1_7 &
grep "kloop="$i7$ -A 1 $File_Name.out7 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]\{+/ /g' | cut -f 5 > TEST2_7 &
grep "kloop="$i7$ -A 1 $File_Name.out7 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]\{+/ /g' | cut -f 7 > TEST3_7 &

```

```

wait
paste TEST1_7 TEST2_7 TEST3_7 > TEST4_7
j7=`expr $i7 + 1`
ei7=$(grep "kloop="$j7$ -B 2 $File_Name.out7 | head -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f2)
k7=`expr $ei7 + 1`
P7=`expr $ei7 + 4`
grep "kloop="$i7$ -A $P7 $File_Name.out7| grep "kloop="$j7$ -B $k7 | head -n $ei7 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f3 | awk '{ OFMT = "%.14f"} {print $1*2}' > test3_7 &
wait
sort -n test3_7 > test4_7
more test4_7 | wc > eigen_7
more eigen_7 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f2 > eigen2_7
paste TEST4_7 eigen2_7 > TEST5_7
cat TEST5_7 test4_7 > test5_7
cat test5_7 $File_Name.energydammy_7 >> $File_Name.energy_7
wait
rm test3_7 &
rm test4_7 &
rm test5_7 &
rm TEST1_7 &
rm TEST2_7 &
rm TEST3_7 &
rm TEST4_7 &
rm eigen2_7 &
rm eigen_7 &
rm TEST5_7 &
rm $File_Name.energydammy_7
touch $File_Name.energydammy_7
wait
done &

#####7
#####8

###kloop = i ~ 1/8(max-Amari)###
for i8 in `seq $Parallel_7_ $kloooopmax`
do
touch eigen_8 &
touch eigen2_8 &
touch TEST1_8 &
touch TEST2_8 &
touch TEST3_8 &
touch TEST4_8 &
touch test3_8 &
touch test4_8 &
touch test5_8 &
wait
echo "Colliner::kloop kx ky kz:$i8/$kloooopmax"
grep "kloop="$i8$ -A 1 $File_Name.out8 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f3 > TEST1_8 &
grep "kloop="$i8$ -A 1 $File_Name.out8 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f5 > TEST2_8 &
grep "kloop="$i8$ -A 1 $File_Name.out8 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f7 > TEST3_8 &
wait
paste TEST1_8 TEST2_8 TEST3_8 > TEST4_8
j8=`expr $i8 + 1`
ei8=$(grep "kloop="$j8$ -B 2 $File_Name.out8 | head -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f2)
k8=`expr $ei8 + 1`
P8=`expr $ei8 + 4`
grep "kloop="$i8$ -A $P8 $File_Name.out8| grep "kloop="$j8$ -B $k8 | head -n $ei8 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f3 | awk '{ OFMT = "%.14f"} {print $1*2}' > test3_8 &
wait
sort -n test3_8 > test4_8
more test4_8 | wc > eigen_8
more eigen_8 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f2 > eigen2_8
paste TEST4_8 eigen2_8 > TEST5_8
cat TEST5_8 test4_8 > test5_8
cat test5_8 $File_Name.energydammy_8 >> $File_Name.energy_8
wait
rm test3_8 &
rm test4_8 &

```

```

rm test5_8 &
rm TEST1_8 &
rm TEST2_8 &
rm TEST3_8 &
rm TEST4_8 &
rm TEST5_8 &
rm eigen2_8 &
rm eigen_8 &
rm $File_Name.energydammy_8
touch $File_Name.energydammy_8
wait
done &
wait
#####8
cat $File_Name.energy_1 $File_Name.energy_2 $File_Name.energy_3 $File_Name.energy_4 $File_Name.energy_5 $File_Name.energy_6 $File_Name.energy_7
$File_Name.energy_8 > $File_Name.energy
wait
####kloop = max####
touch $File_Name.energydammy
grep "kloop="$kloopmax$ -A 1 $Outputfile | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f3 > TEST1 &
grep "kloop="$kloopmax$ -A 1 $Outputfile | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f5 > TEST2 &
grep "kloop="$kloopmax$ -A 1 $Outputfile | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f7 > TEST3 &
wait
paste TEST1 TEST2 TEST3 > TEST4
ei=$(grep "kloop="$kloooooo$ -B 2 $Outputfile | head -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f2)
U=`expr $ei + 2`
grep "kloop="$kloopmax$ -A $U $Outputfile | tail -n $ei | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f3 | awk '{ OFMT = "%.14f"} {print $1*2}' > test3 &
wait
sort -n test3 > test4
more test4 | wc > eigen
more eigen | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f2 > eigen2
paste TEST4 eigen2 > TEST5
cat TEST5 test4 > test5
cat test5 $File_Name.energydammy >> $File_Name.energy
rm test3 &
rm test4 &
rm test5 &
rm TEST1 &
rm TEST2 &
rm TEST3 &
rm TEST4 &
rm TEST5 &
rm $File_Name.energydammy
touch $File_Name.energydammy
sed -i '1s/^/$kloooooo$/' $File_Name.energy
sed -i '1s/^/Energy file of BoltzTrap for OpenMX\n/' $File_Name.energy
echo -e ".energy file for BoltzTrap has been generated.\n"
touch $File_Name.struct
LatticeUnit=$(grep Atoms.UnitVectors.Unit $File_Name.out | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | sed 's/^[ \t]*// ' | cut -f2)
if grep 'a1 =' $Outputfile >/dev/null; then
    grep "a1 = " -A 2 $Outputfile | sed -e 's/^[ \t]*//g' | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | head -n 3 | awk '{ OFMT = "%.14f"} {print $3*1.889725989, $4*1.889725989, $5*1.889725989}' >
$File_Name.struct
else
    if [ $LatticeUnit = Ang -o $LatticeUnit = ang ]; then #if 6
        awk '/<Atoms.UnitVectors/,/Atoms.UnitVectors>/' $Outputfile | grep 'S' | tail -n 4 | head -n 3 | awk '{ OFMT = "%.14f"} {print $1*1.889725989, $2*1.889725989,
$3*1.889725989}' > $File_Name.struct
    else #else 6
        awk '/<Atoms.UnitVectors/,/Atoms.UnitVectors>/' $Outputfile | grep 'S' | tail -n 4 | head -n 3 | awk '{ OFMT = "%.14f"} {print $1, $2, $3}' > $File_Name.struct
    fi #fi 6
fi
echo -e "1" >> $File_Name.struct
echo -e "1 0 0 0 1 0 0 0 1" >> $File_Name.struct
sed -i '1s/^/Structure file of BoltzTrap for OpenMX\n/' $File_Name.struct
echo -e ".struct file for BoltzTrap has been generated.\n"
touch $File_Name.intrans

```

```

touch $File_Name.intrans_
Chemicalpotential=$(grep Chemical $outputfile | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 6 | awk '{ OFMT = "%.14f" } { print $1*2 }')
Electron_number=$(grep "Number of States" $outputfile | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 6 | awk '{ s=(S0<0)?-1:1; print int(S0*s*1000+0.5)/1000/s; }')
ElectronicTemperature=$(grep scf.ElectronicTemperature $File_Name.out | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | sed 's/^[ \t]*// ' | cut -f 2)
echo -e "GENE                                # Format of DOS\n" > $File_Name.intrans_
echo -e "0 0 0 0.0                        # iskip (not presently used) idebug setgap shiftgap\n" >> $File_Name.intrans_
echo -e "$Chemicalpotential 0.0005 0.4 $Electron_number      # Fermilevel (Ry), energygrid, energy span around Fermilevel, number of electrons\n" >> $File_Name.intrans_
echo -e "CALC                                # CALC (calculate expansion coeff), NOCALC read from file\n" >> $File_Name.intrans_
echo -e "10                                # lpfac, number of latt-points per k-point\n" >> $File_Name.intrans_
echo -e "BOLTZ                             # run mode (only BOLTZ is supported)\n" >> $File_Name.intrans_
echo -e ".30                             # (efcut) energy range of chemical potential\n" >> $File_Name.intrans_
echo -e "$ElectronicTemperature $ElectronicTemperature      # Tmax, temperature grid\n" >> $File_Name.intrans_
echo -e "-1.                             # energyrange of bands given individual DOS output sig_XXX and dos_XXX (XXX is band number)\n" >> $File_Name.intrans_
echo -e "HISTO\n" >> $File_Name.intrans_
grep -v '^$' $File_Name.intrans_ > $File_Name.intrans
rm $File_Name.intrans_
echo -e ".intrans file for BoltzTraP has been generated.\n"
echo -e "Conversion has been finished.\n"
echo -e "Directory is $File_Name\n"
rm $File_Name.out1 &
rm $File_Name.out2 &
rm $File_Name.out3 &
rm $File_Name.out4 &
rm $File_Name.out5 &
rm $File_Name.out6 &
rm $File_Name.out7 &
rm $File_Name.out8 &
rm $File_Name.energy_1 &
rm $File_Name.energy_2 &
rm $File_Name.energy_3 &
rm $File_Name.energy_4 &
rm $File_Name.energy_5 &
rm $File_Name.energy_6 &
rm $File_Name.energy_7 &
rm $File_Name.energy_8 &
rm $File_Name.energydammy &
rm $File_Name.energydammy_1 &
rm $File_Name.energydammy_2 &
rm $File_Name.energydammy_3 &
rm $File_Name.energydammy_4 &
rm $File_Name.energydammy_5 &
rm $File_Name.energydammy_6 &
rm $File_Name.energydammy_7 &
rm $File_Name.energydammy_8 &
rm eigen &
rm eigen2 &
wait
##END:: spinpolarization on###
fi #fi 4
fi #fi 2
exit 0
else
echo "Enter the .out file!!"
exit 1
fi

```

研究業績

<刊行論文>

1. **M. Mivata**, T. Ozaki, S. Nishino, and M. Koyano, J. J. Appl. Phys. **56**. (Online December, 2016)
[Full paper].
2. M. Koyano, S. Mizutani, Y. Hayashi, S. Nishino, **M. Mivata**, T. Tanaka, and K. Fukuda, Journal of Electronic Materials, (Accepted, 2016).
3. S. Nishino, **M. Mivata**, K. Ohdaira, M. Koyano, T. Takeuchi, Journal of Electronic Materials **45**, 1821–1826 (2016).
4. M. Singh, **M. Mivata**, S. Nishino, D. Mott, M. Koyano and S. Maenosono, Nanomaterials **5**, 1820-1830 (2015).
5. S. Verma, M. Singh, D. Ahuja, H. Shimose, S. Nishino, **M. Mivata**, D. Mott, M. Koyano, and S. Maenosono, J. Appl. Phys. **53**, 120301 (2014).
6. H. Shimose, M. Singh, D. Ahuja, W. Zhao, S. Shan, S. Nishino, **M. Mivata**, K. Higashimine, D. Mott, M. Koyano, J. Luo, C. J. Zhong, and S. Maenosono, J. Phys. Chem. C **120**, 5869–5875 (2016).

<国際学会>

1. **M. Mivata**, T. Ozaki, and M. Koyano, The 35th International Conference and The 1st Asian Conference on Thermoelectrics (ICT/ACT 2016), (29 May - 2 June, 2016, Wuhan, China).
2. **M. Mivata**, 2015 EU-Japan Workshop on Next-Generation Nanomagnetic Medicine (2015 年 11 月 24 日, 石川県金沢市広坂 2 丁目 1 番 1 号 しいのき迎賓館 3 階 セミナールーム).
3. **M. Mivata**, and Mikio Koyano, India-Japan Bilateral Conference BICON-2015 (Utsav Auditorium Biyani Girls College, Vidhyadhar Nagar, Jaipur, India). **<招待講演>**
4. **M. Mivata**, T. Ozaki, S. Nishino, and M. Koyano, The 34th International Conference on Thermoelectrics, (June 28-July 2, 2015, Dresden, Germany).
5. **M. Mivata**, T. Ozaki, S. Nishino and M. Koyano, The 3rd OpenMX/QMAS Workshop 2015 (11-13 May, 2015, ISSP, University of Tokyo, Kashiwa). **<招待講演>**
6. T. Ozaki, Y. Shiihara, and **M. Mivata**, The 2nd OpenMX developer's meeting in KAIST (2016).
7. A. Ito, C. Shijimaya, K. Higashimine, **M. Mivata**, D. Mott, T. Akatsuka, H. Ono, M. Koyano, and S. Maenosono, The 2016 MRS Fall Meeting, 27 November - 2 December 2016, Boston, USA.
8. A. Ito, C. Shijimaya, K. Higashimine, M. Ohta, **M. Mivata**, D. Mott, T. Akatsuka, H. Ono, M. Koyano, and S. Maenosono, The 2016 MRS Fall Meeting, 27 November - 2 December 2016, Boston, USA.
9. M. Koyano, S. Mizutani, Y. Hayashi, S. Nishino, **M. Mivata**, T. Tanaka, and K. Fukuda, The 35th International Conference and The 1st Asian Conference on Thermoelectrics (ICT/ACT 2016), (29 May - 2 June, 2016, Wuhan, China).
10. M. Koyano, T. Ohkuma, S. Mizutani, Y. Hayashi, **M. Mivata**, S. Nishino, T. Tanaka, and K. Fukuda, The 34th International Conference on Thermoelectrics, (June 28-July 2, 2015, Dresden, Germany).
11. S. Nishino, **M. Mivata**, K. Ohdaira, M. Koyano, and T. Takeuchi, The 34th International Conference on

Thermoelectrics, (June 28-July 2, 2015, Dresden, Germany).

12. M. Singh, K. Gupta, S. Nishino, **M. Miyata**, D. Mott, M. Koyano, and S. Maenosono, PACIFICHEM 2015, 15-20 December 2015, Honolulu, Hawaii, USA.
13. D. Mott, M. Singh, D. Ahuja, H. Shimose, S. Nishino, **M. Miyata**, M. Koyano, and S. Maenosono, The 7th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology (IWAMSN 2014), (2-6 November 2014, Halong City, Vietnam).

<国内学会>

1. **宮田 全展**, 尾崎 泰助, 小矢野 幹夫, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会(2016 年 9 月 13-16 日, 朱鷺メッセ, 新潟コンベンションセンター).
2. **宮田 全展**, 尾崎 泰助, 小矢野 幹夫, 第 13 回 日本熱電学会学術講演会(2016 年 9 月 5-7 日, 東京理科大学葛飾キャンパス), **<優秀ポスター賞受賞>**
3. **宮田 全展**, 東大物性研, 理論インフォーマルセミナー(2016 年 8 月 26 日, 物性研究所本館 6 階 第 5 セミナー室).
4. **宮田 全展**, 西野 俊佑, 尾崎 泰助, 小矢野 幹夫, 第 63 回応用物理学会春期学術講演会(2016 年 3 月 19-22 日, 東京工業大学大岡山キャンパス).
5. **宮田 全展**, 西野 俊佑, 山本 晃生, 尾崎 泰助, 竹内 恒博, 小矢野 幹夫, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会(2015 年 9 月 13 日~16 日, 名古屋国際会議場).
6. **宮田 全展**, 西野 俊佑, 尾崎 泰助, 小矢野 幹夫, 第 12 回日本熱電学会学術講演会(TSJ2015)(2015 年 9 月 7~8 日, 九州大学筑紫地区総合研究棟).
7. **宮田 全展**, 尾崎 泰助, 西野 俊佑, 小矢野 幹夫, 2015 年 第 62 回応用物理学会春季学術講演会(2015 年 3 月 13 日, 東海大学湘南キャンパス).
8. **宮田 全展**, 西野 俊佑, 尾崎 泰助, 小矢野 幹夫, 第十一回日本熱電学会学術講演会(TSJ2014)(2014 年 9 月 29-30 日, 物質・材料研究機構千現地区).
9. **宮田 全展**, 尾崎 泰助, 小矢野 幹夫, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会(2014 年 9 月 17-20 日, 北海道大学 札幌キャンパス).
10. **宮田 全展**, 尾崎 泰助, 小矢野 幹夫, 2014 年 第 61 回応用物理学会春季学術講演会(2014 年 3 月 17-20 日, 青山学院大学相模原キャンパス).
11. 伊藤 麻絵, 四十万谷 智子, 東嶺 孝一, 太田 道広, **宮田 全展**, モット デリック, 赤塚 威夫, 小野 博信, 小矢野 幹夫, 前之園 信也, 第 67 回コロイドおよび界面化学討論会 (2016 年 9 月 22 日~9 月 24 日・北海道教育大学旭川校).
12. 小矢野 幹夫, **宮田 全展**, Pham Xuan Thi, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会(2016 年 9 月 16 日, 朱鷺メッセ, 新潟コンベンションセンター).
13. 秋山 拓海, **宮田 全展**, 西野 俊佑, 伊藤 暢晃, 大島 義文, 小矢野 幹夫, 第 63 回応用物理学会春期学術講演会(2016 年 3 月 19-22 日, 東京工業大学大岡山キャンパス).
14. 水谷 慎吾, 林 祐司, 西野 俊佑, **宮田 全展**, 小矢野 幹夫, 田中 哲史, 福田 克史, 第 63 回応用物理学会春期学術講演会(2016 年 3 月 19-22 日, 東京工業大学大岡山キャンパス).

15. 林 祐司, 水谷 慎吾, 西野 俊佑, **宮田 全展**, 小矢野 幹夫, 田中 哲史, 福田 克史, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会(2016 年 3 月 19-22 日, 東京工業大学大岡山キャンパス).
16. 佐久間 佑, 西野 俊佑, **宮田 全展**, 小矢野 幹夫, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会(2016 年 3 月 19-22 日, 東京工業大学大岡山キャンパス).
17. 西野 俊佑, 野澤 尚樹, 山口 世力, **宮田 全展**, 大平 圭介, 小矢野 幹夫, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会(2015 年 9 月 13 日～16 日, 名古屋国際会議場).
18. 秋山 拓海, **宮田 全展**, 西野 俊佑, 大島 義文, 小矢野 幹夫, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会(2015 年 9 月 13 日～16 日, 名古屋国際会議場).
19. 西野 俊佑, 野澤 尚樹, 山口 世力, **宮田 全展**, 大平 圭介, 小矢野 幹夫, 第 12 回日本熱電学会学術講演会(TSJ2015)(2015 年 9 月 7～8 日, 九州大学筑紫地区総合研究棟).
20. 佐久間 佑, 西野 俊佑, **宮田 全展**, 小矢野 幹夫, 第 12 回日本熱電学会学術講演会(TSJ2015)(2015 年 9 月 7～8 日, 九州大学筑紫地区総合研究棟).
21. 秋山 拓海, **宮田 全展**, 西野 俊佑, 大島 義文, 伊藤 暢晃, 小矢野 幹夫, 第 12 回日本熱電学会学術講演会(TSJ2015)(2015 年 9 月 7～8 日, 九州大学筑紫地区総合研究棟).
22. D. Mott, M. Singh, K. Gupta, **M. Mivata**, M. Koyano, and S. Maenosono, 第 66 回コロイドおよび界面化学討論会, (10-12 September 2015, 鹿児島大学, 鹿児島).
23. M. Singh, D. Ahuja, S. Nishino, **M. Mivata**, D. Mott, M. Koyano, and S. Maenosono, 日本化学会第 95 春季年会, (26-29 March 2015, 日本大学理工学部, 船橋, 千葉).
24. 西野 俊佑, 広石 尚也, **宮田 全展**, 大平 圭介, 小矢野 幹夫, 竹内 恒博, 2015 年 第 62 回応用物理学会春季学術講演会(2015 年 3 月 12 日, 東海大学湘南キャンパス).
25. 大熊高光, 水谷慎吾, 林祐司, **宮田 全展**, 西野俊佑, 小矢野幹夫, 田中哲史, 福田克史, 2015 年 第 62 回応用物理学会春季学術講演会(2015 年 3 月 13 日, 東海大学湘南キャンパス).
26. 西野 俊佑, 大熊 高光, **宮田 全展**, 小矢野 幹夫, 大平 圭介, 第十一回日本熱電学会学術講演会(TSJ2014)(2014 年 9 月 29-30 日, 物質・材料研究機構千現地区).

<その他>

1. 第一原理電子状態計算ソフトウェアパッケージ OpenMX と電子輸送計算コード BoltzTraP をつなぐインターフェイスプログラムの開発・一般公開 <http://www.openmx-square.org/> (予定).
2. 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO), 「遷移金属硫化物ナノ粒子熱電変換材料の研究開発」, 研究員として参画し, 対象材料の第一原理電子状態計算・試料合成(一部)を担当.
3. 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO), 「シリサイド系多孔質熱電変換材料を用いた高効率熱電変換素子の研究開発」, 研究員として参画し, 対象材料の第一原理電子状態計算を担当.

<財団法人等からの助成金>

1. H27 年度, 丸文財団, 国際交流助成金, 総額 200,000 円.
2. H28 年度, 吉田科学技術財団, 国際研究集会派遣研究者助成金, 総額 115,000 円.
3. H29 年度, 村田学術振興財団, 海外派遣援助, 総額 200,000 円.
4. H29 年度, 日本熱電学会, 第 36 回熱電国際会議助成事業, 総額 90,000 円