

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	<a href="http://hdl.handle.net/10119/14833">http://hdl.handle.net/10119/14833</a>
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<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 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 Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>SbS ( $x = 0, 0.10, 0.20, \text{ and } 0.40$ ) 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  $\mu$  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<sub>4</sub>GeS<sub>8</sub> and the substitution system V<sub>4-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeS<sub>8</sub> ( $x = 0.02, 0.05$ ) was investigated experimentally and theoretically. For the mother phase V<sub>4</sub>GeS<sub>8</sub>, the electrical resistivity  $\rho$  decreases concomitantly with increasing temperature, and the estimated band gap  $E_g$  is 0.20(4) 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<sub>4</sub>GeS<sub>8</sub> 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<sub>4</sub>GeS<sub>8</sub> reproduces the experimental  $S$ - $T$  of V<sub>4</sub>GeS<sub>8</sub>, which denotes that the V<sub>4</sub>GeS<sub>8</sub> is a p-type narrow gap semiconductor experimentally and theoretically. The calculated  $ZT_{\text{DFT}}$  is enhanced by the hole doping of V<sub>4</sub>GeS<sub>8</sub> at 340 K. For the Mn substitution V<sub>4-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeS<sub>8</sub> ( $x = 0.02, 0.05$ ), 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  $ZT_{\text{DFT}}$  of hole doped V<sub>4</sub>GeS<sub>8</sub>, denoting that the hole doping occurs by the substitution of V<sup>3+</sup> to Mn<sup>2+</sup>.

The wide gap sulfide ZnCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and the substitution system Zn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> ( $x = 0, 0.10, 0.25, 0.50, 0.75$ ) was investigated experimentally and theoretically. The experimental ZnCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> shows a non-conduction as an insulator, which is consistent with the DFT calculation result. For the Zn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> ( $x = 0, 0.10, 0.25, 0.50, 0.75$ ), the  $\rho$  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<sub>2</sub>S<sub>4</sub> shows that the  $x \sim 0.2$  is suitable. According to this result, the author succeeded the enhancement of  $ZT$  for ZnCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>.

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<sup>3</sup>.

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 <sup>[16]</sup>	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 <sup>[19,20]</sup>	15
2.6 ランダウアー理論 <sup>[21]</sup>	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 $\rho$ 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 $\rho$	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 <sub>4</sub> GeS <sub>8</sub> の熱電物性	41
4.1 V <sub>4</sub> GeS <sub>8</sub> 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 $\rho$ .....	45
4.5.2 熱電能 $S$ .....	48
4.5.3 熱伝導率 $\kappa$ .....	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 $\tau_{el}$ の見積り.....	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 $\rho$ の測定.....	59
5.5.1 電気抵抗率 $\rho$ .....	61
5.5.2 熱電能 $S$ .....	63
5.5.3 熱伝導率 $\kappa$ .....	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°C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。

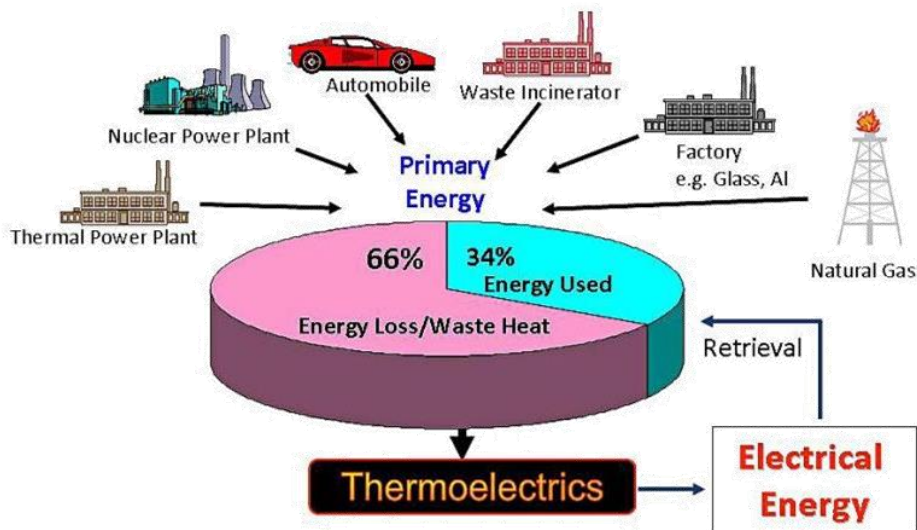


Fig. 1 一次産業エネルギーの排熱の内訳<sup>[1]</sup>

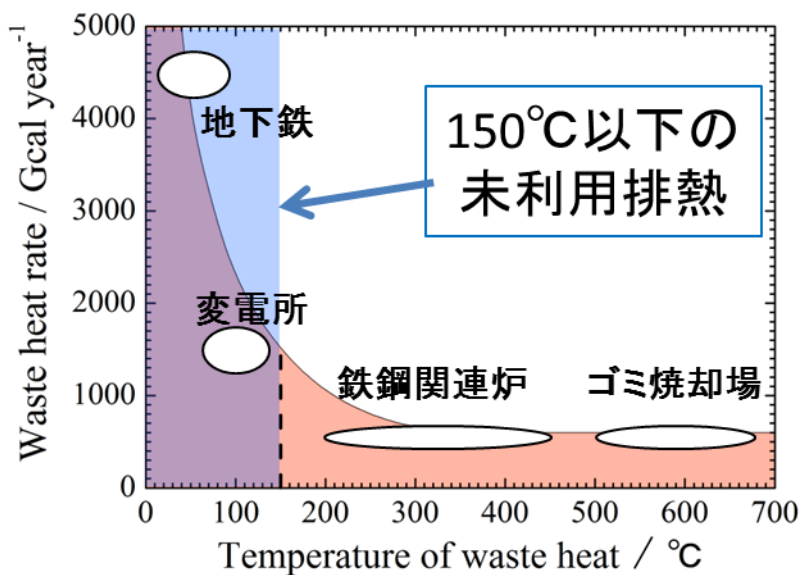


Fig. 2 未利用排熱の温度領域ごとの分布<sup>[2]</sup>

## 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 $\pi$ 型素子を用いる。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。

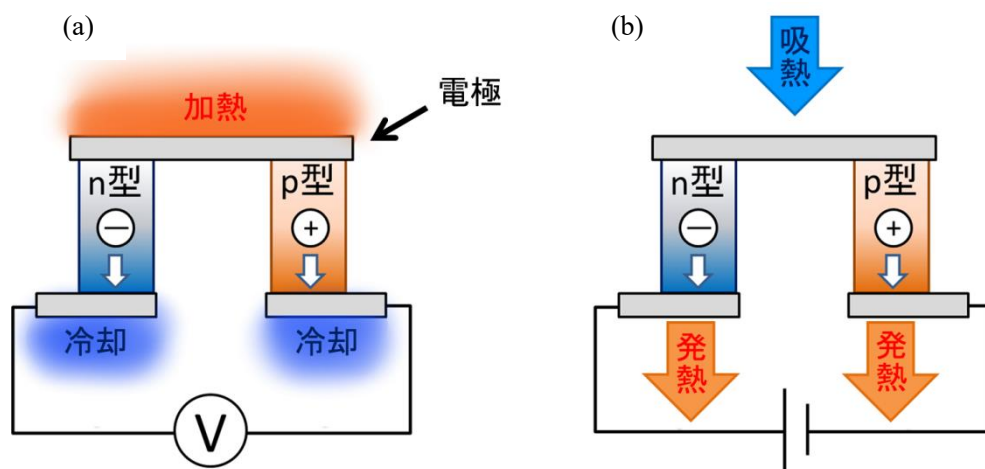


Fig. 3 ゼーベック効果とペルチェ効果の概略図



### 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  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$  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  $\text{Te}$  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  $\text{S}$  は、元素周期表上で  $\text{Te}$  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]

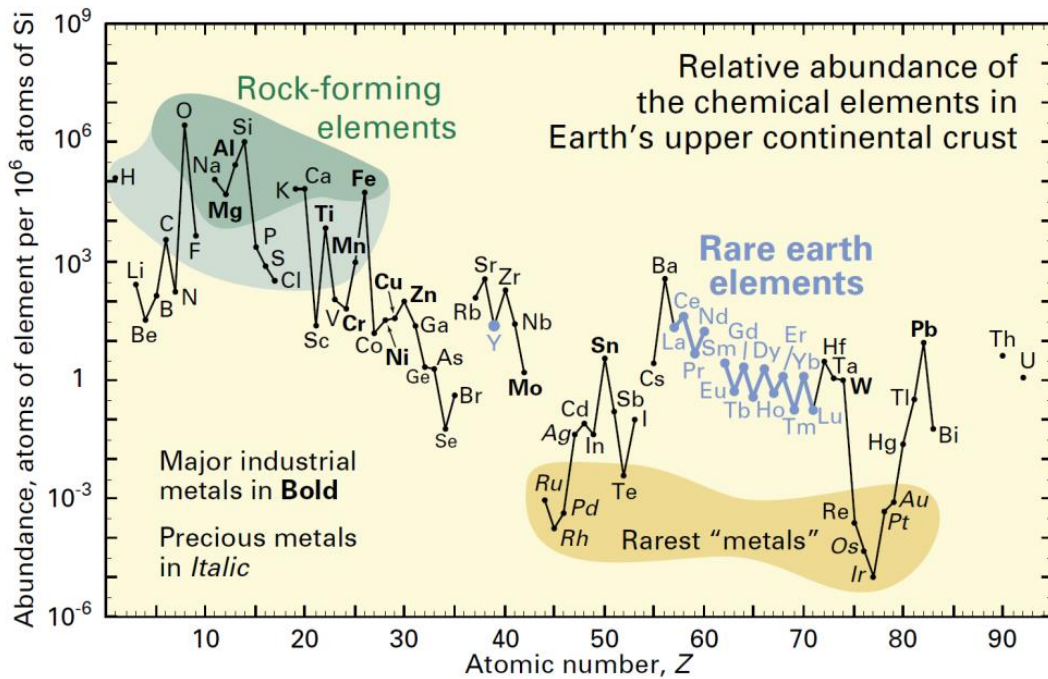


Fig. 4 元素ごとの地殻埋蔵量

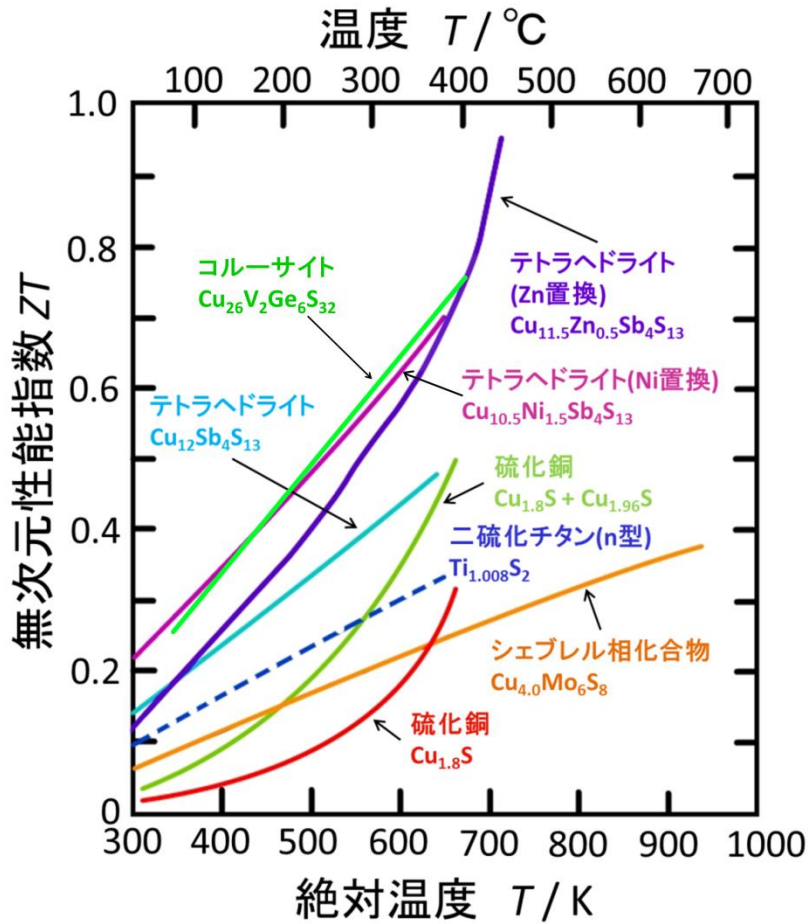


Fig. 5 硫化物熱電材料の無次元性能指数  $ZT$  の温度依存性

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  $\mu$  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。

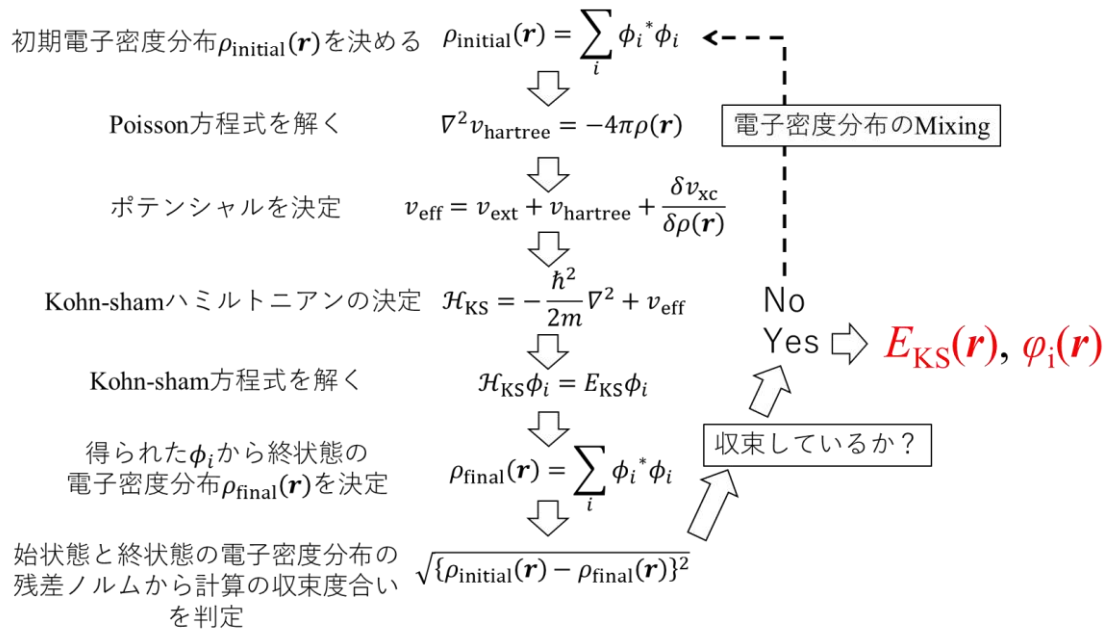


Fig. 6 SCF 計算の流れ

## 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  $U_{\text{eff}}$  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

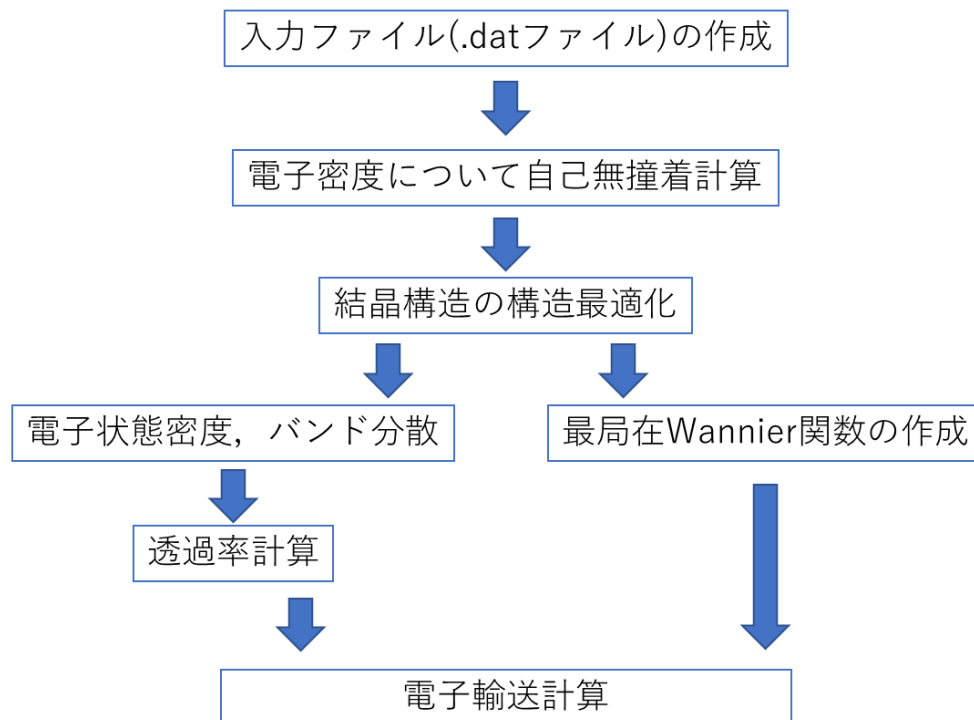


Fig. 7 OpenMX を用いた電子輸送計算までの流れ

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<sup>[14]</sup>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<sup>[15]</sup>を用いて計算することが可能である.

### 2.3 BoltzTraP<sup>[16]</sup>

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  $\sigma_{\text{el}}^{-1}$ , 電子熱伝導率  $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1}$ , ホール係数  $R_{\text{H}}$ , 電子比熱  $C_{\text{el}}$ , パウリ常磁性磁化率  $\chi_{\text{el}}$  が計算可能である.  $\tau_{\text{el}}$  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  $E_{\text{g}}$  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  $\mu$  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<sup>[17]</sup>, VASP<sup>[18]</sup>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.

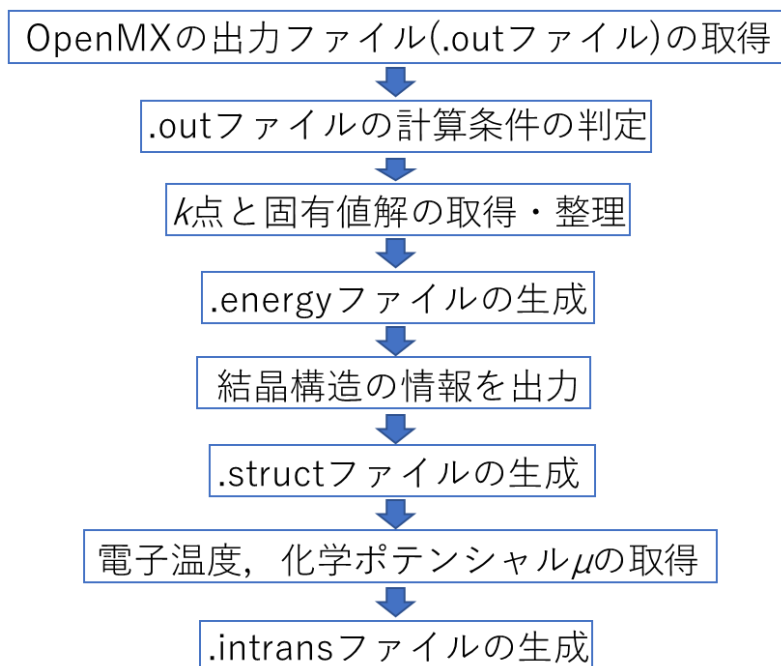


Fig. 8 プログラムの処理の流れ

.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<sup>[19,20]</sup>

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  $\tau$  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  $\tau$  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  $\mu$  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  $\mu$  が変化し実空間において  $\mu$  に偏りが生じる。しかし、定常状態では  $\mu$  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  $\mu$  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

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

(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  $\tau$  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  $\sigma$ , 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  $\mu$  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  $\kappa$  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,  $S, \sigma, \kappa_{el}$  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<sup>[21]</sup>

ランダウアー理論で用いるモデルを Fig. 9 に示す.

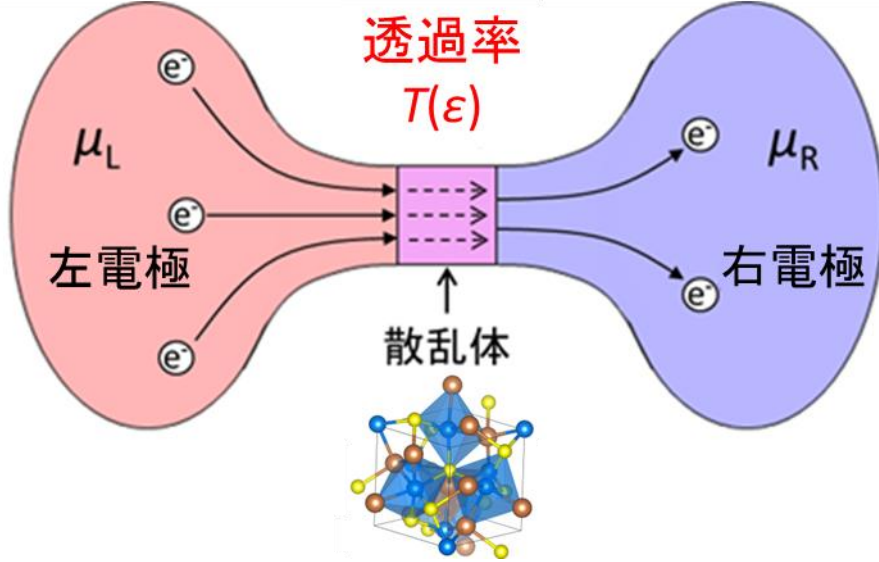


Fig. 9 ランダウアー理論のモデル

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。

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

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

ここで、 $\mu_L, \mu_R$ はそれぞれ左電極と右電極の化学ポテンシャルであり、 $\mu$ 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 $\Delta T$ が十分に小さい場合、 $\mu$  や  $T$  が  $f_{\text{FD}}(\varepsilon, \mu)$ 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。

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

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

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  $\Delta V$  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  $\mu$  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  $K_{\text{el}}$  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<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup> 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。<sup>[22]</sup> 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<sup>[23]</sup>。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。<sup>[24]</sup>

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。<sup>[25]</sup> 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<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup> 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<sup>[26]</sup>。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。<sup>[27]</sup>

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。<sup>[28,29]</sup> 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  $\mu$  近傍に大きな状態密度を持つ可能性がある。

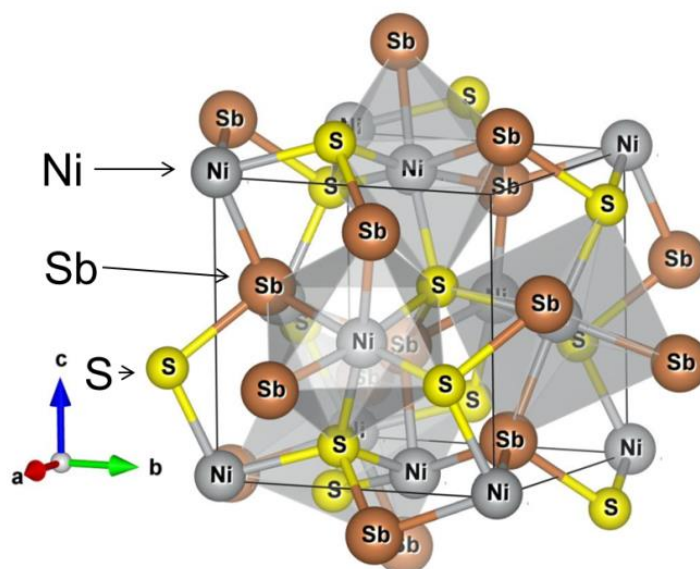


Fig. 10 遷移金属硫化物ウルマナイト NiSbS の結晶構造

##### 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, アンブ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, アンブル内に封入する 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 ( $3.0 \times 10^{-6}$  tor 以下) し, アンブルを作製した。そのアンブ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  $250^\circ\text{C}$  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  $780^\circ\text{C}$ , Co 置換した試料では  $1000^\circ\text{C}$  とした。溶融後はワイヤーソウと #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.

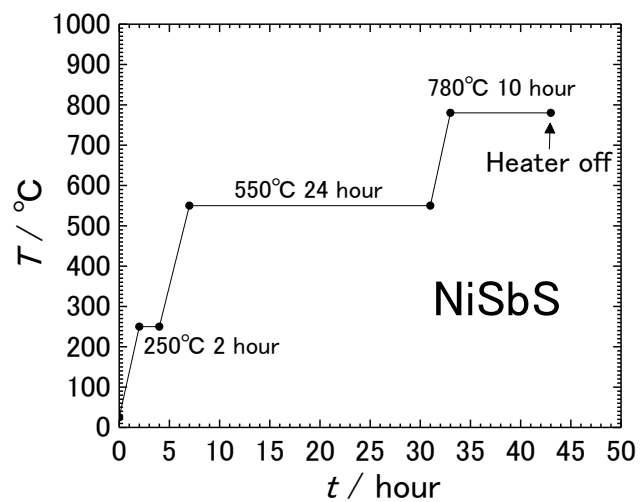


Fig. 11 NiSbS の反応温度プログラム

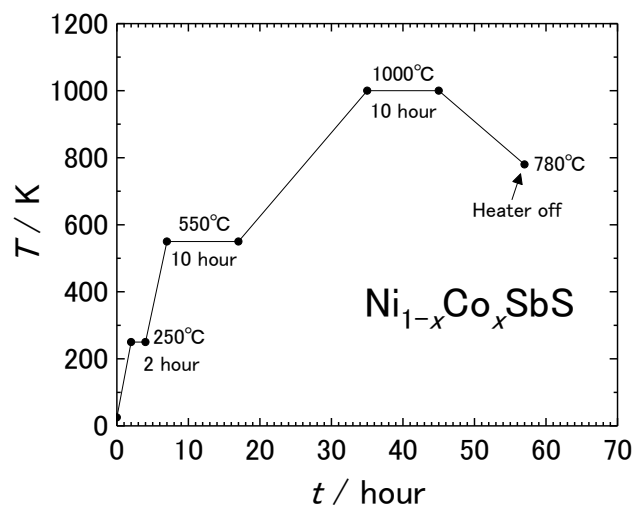


Fig. 12  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{SbS}$  ( $x = 0.10, 0.20, 0.40$ ) の反応温度プログラム

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 $\alpha$ 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  $\text{NiSbS}$  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  $\text{NiSb}_2$  (黒三角)、  $\text{CoSbS}$  (赤三角)、  $\text{CoSb}$  (緑三角) の回折ピークがわずかにみられた。<sup>[30,31]</sup> 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。

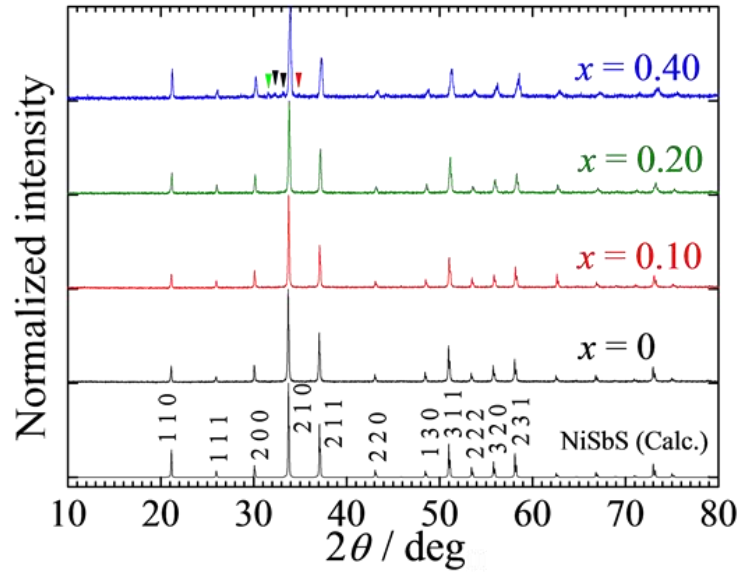


Fig. 13  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{SbS}$  ( $x = 0, 0.10, 0.20, 0.40$ ) の XRD pattern

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  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  の八面体共有結合半  $r_{\text{Ni}^{3+}}$ ,  $r_{\text{Co}^{3+}}$ <sup>[32]</sup> を用いて見積もった  $\text{NiSbS}$  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  $\text{Ni}^{3+}$  が  $\text{Co}^{3+}$  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.

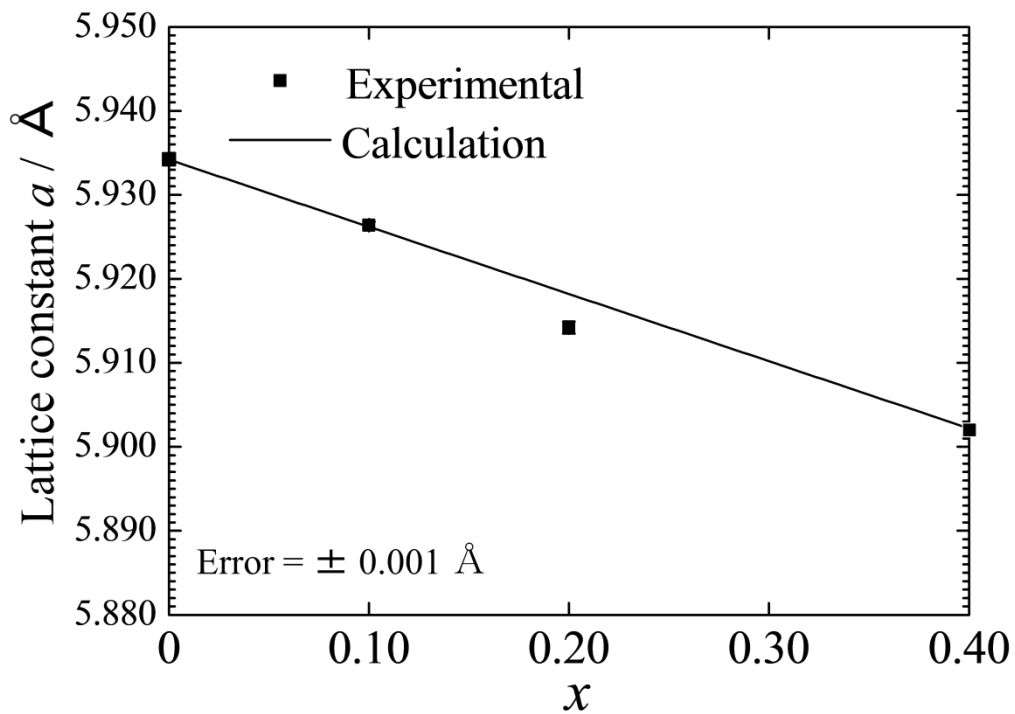


Fig. 14  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{SbS}$  ( $x = 0, 0.10, 0.20, 0.40$ ) の格子定数  $a$  の  $x$  依存性

### 3.4 熱電物性

#### PPMS-ACT による電気抵抗率 $\rho$ の温度依存性の測定

作製した試料の電気抵抗率  $\rho$  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  $1.0 \text{ K / min}$  でスイープさせながら  $3 - 340 \text{ K}$  の温度領域で行った。

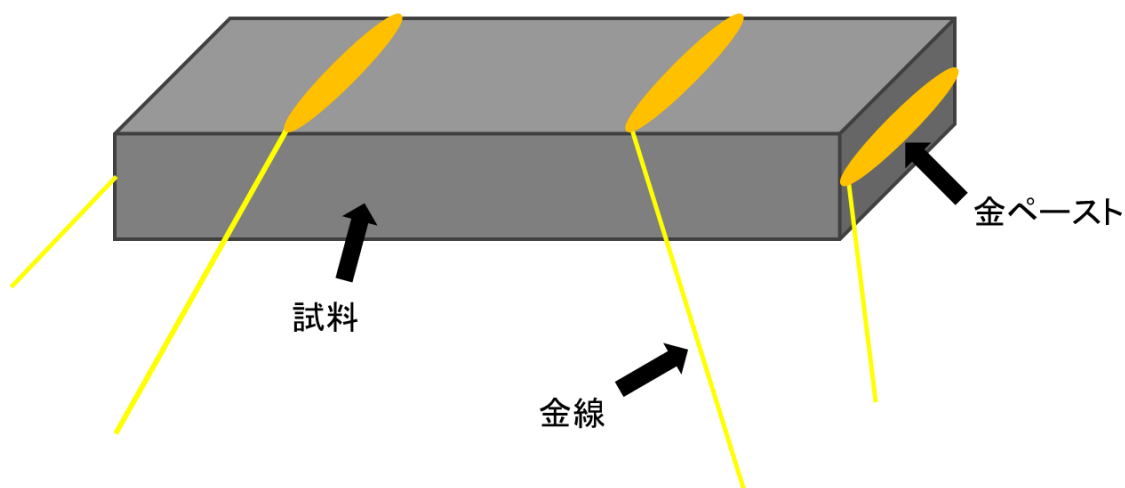


Fig. 15 4 端子法の配線図

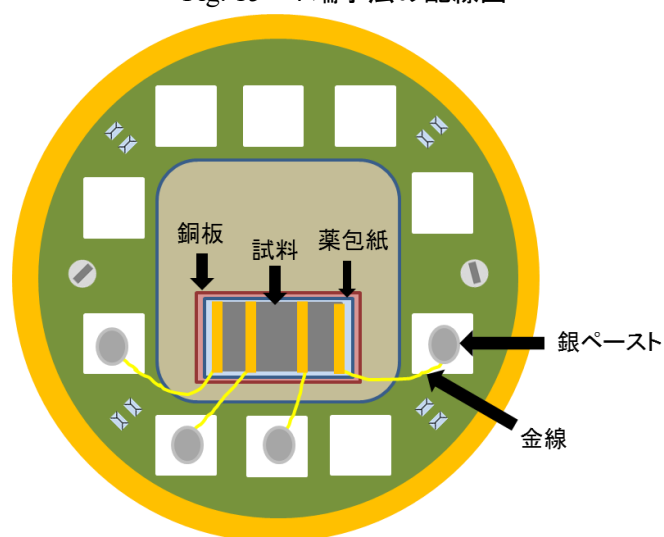


Fig. 16 PPMS – ACT の配線図

### 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  $\rho$  の測定後, 熱電能  $S$ , 熱伝導率  $\kappa$  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  $250-270^{\circ}\text{C}$  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.

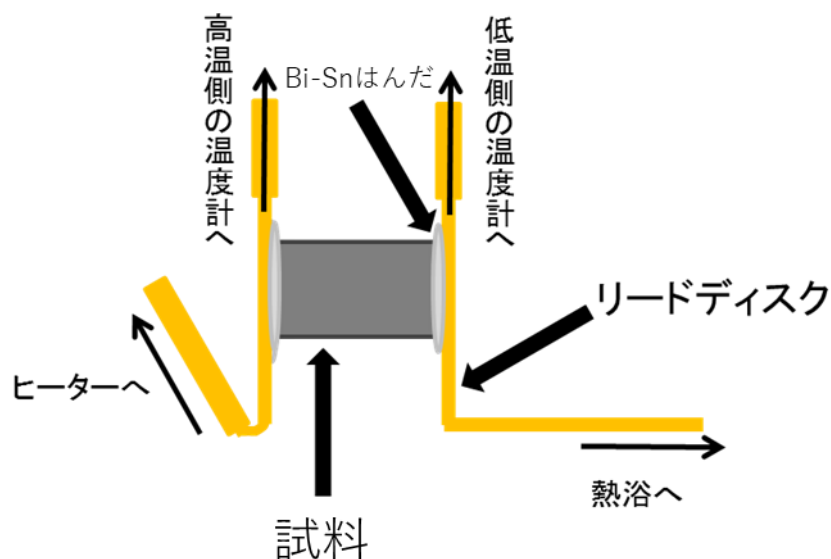


Fig. 17 PPMS-TTO 用サンプルの端子イメージ図

Table 3 PPMS-TTO における $S$ ,  $\kappa$ 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 $\rho$

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  $\rho$  の温度依存性を示す。母相  $\text{NiSbS}$  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  $\rho$  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  $\rho_0$  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。

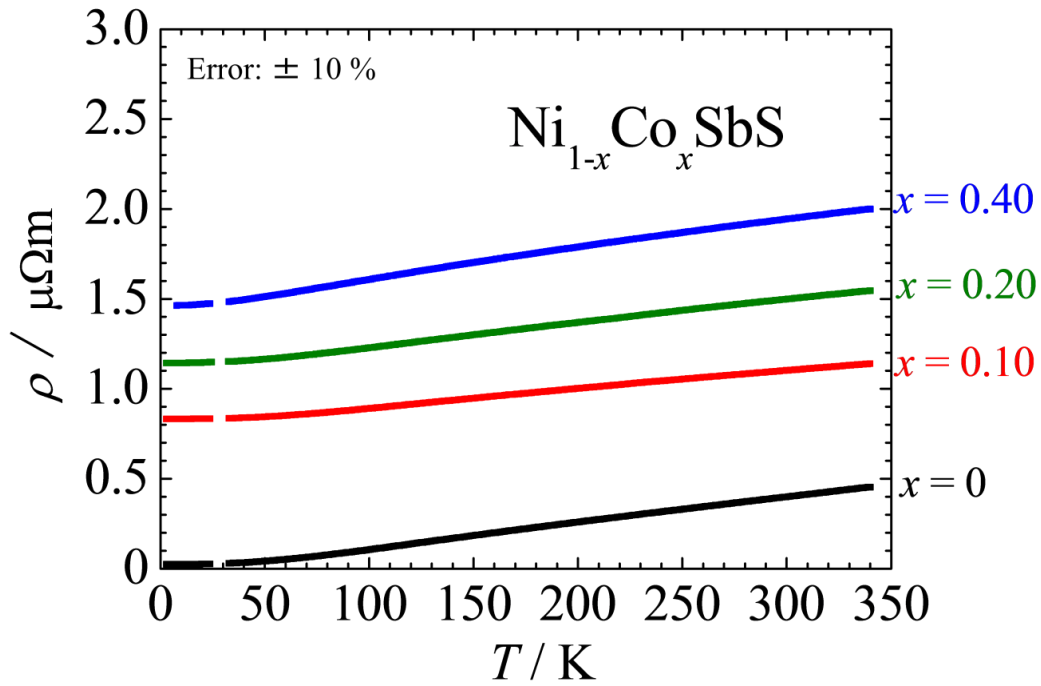


Fig. 18  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{SbS}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.4$ ) の電気抵抗率  $\rho$  の温度依存性



### 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  $\text{NiSbS}$  の  $S$  の符号は 90 K で正から負の値に転じる。これは  $\text{NiSbS}$  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。

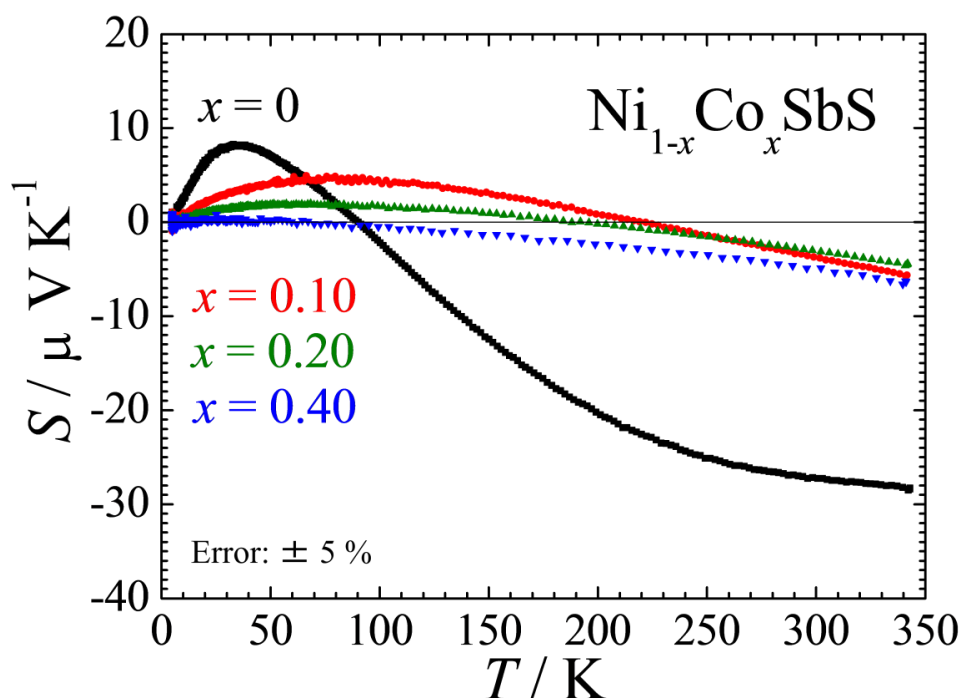


Fig. 19  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{SbS}$  ( $x = 0, 0.10, 0.20, 0.40$ ) の  $S$  の温度依存性

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

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

$S_{\text{ph}}$  はフォ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  $\text{NiSbS}$  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.

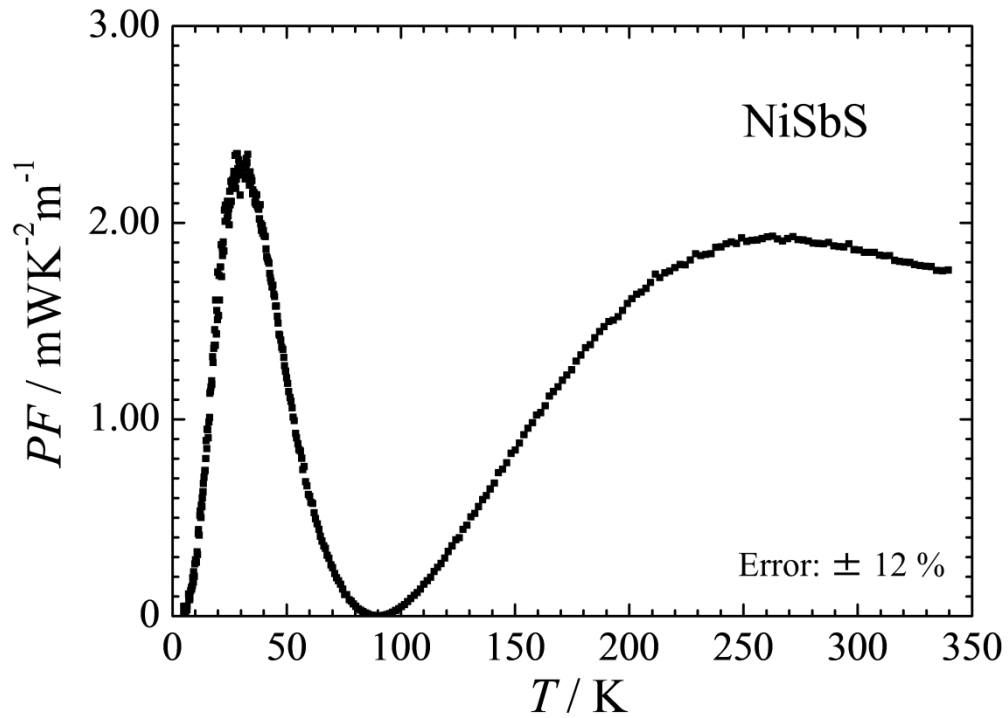


Fig. 20 NiSbS の出力因子  $PF$  の温度依存性

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.  $\text{NiSbS}$  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  $\text{NiSbS}$  が非常に低い  $\rho$  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.  $\text{Ni}$  サイトを  $\text{Co}$  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.

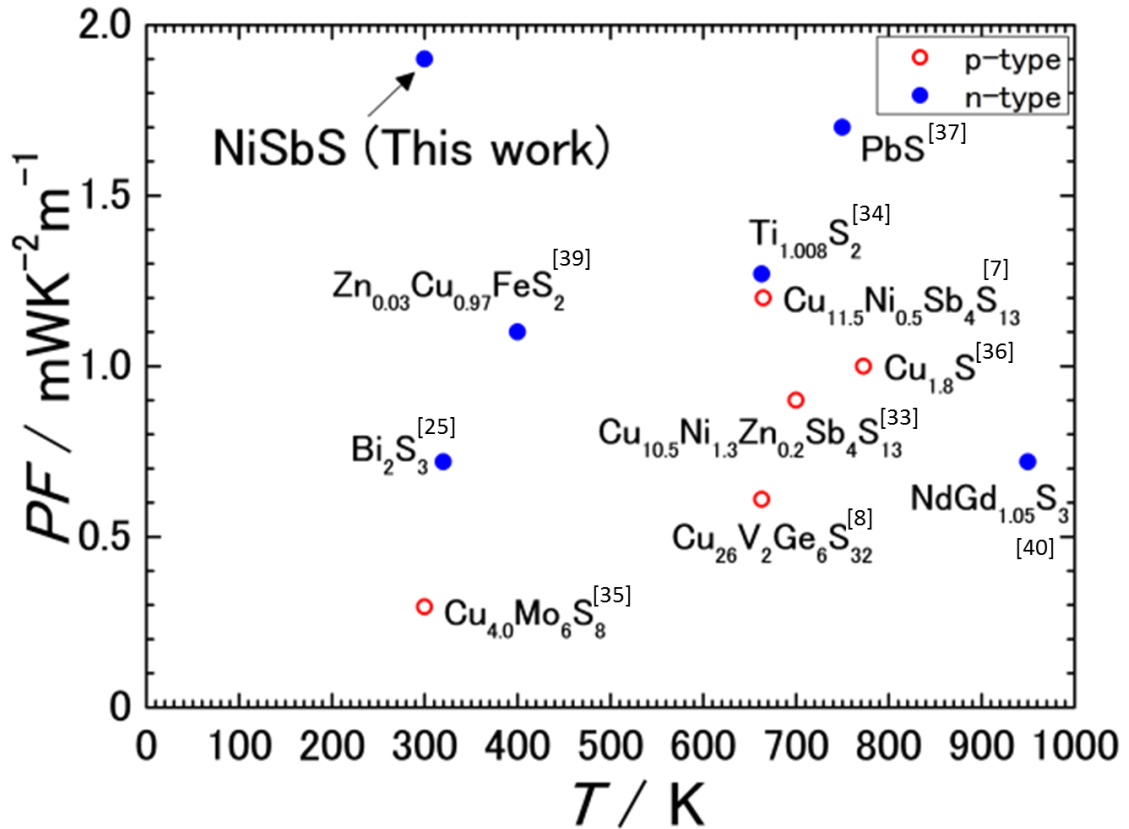


Fig. 21 種々の硫化物熱電材料の  $PF$  の最大値<sup>[7,8, 33-40]</sup>

### 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  $\kappa$  の温度依存性を示す。母相  $\text{NiSbS}$  の  $\kappa$  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  $\kappa$  は全体的に減少する。  $\kappa$  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  $\kappa$  は減少するので、結晶性が良い材料は低温で  $\kappa$  はピークを持つ。<sup>[41]</sup> 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。

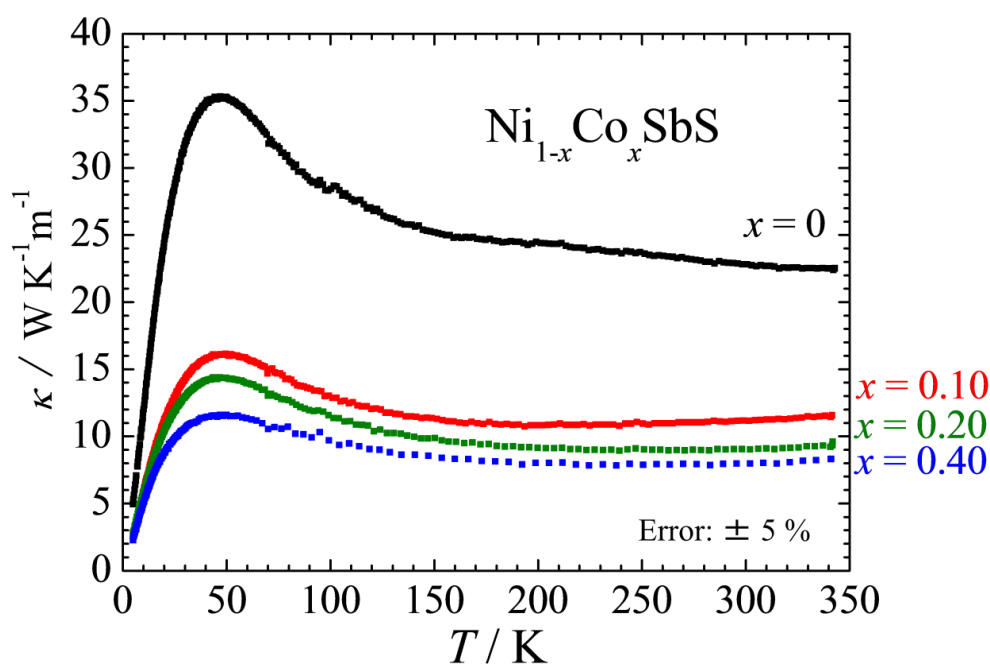


Fig. 22  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{SbS}$  ( $x = 0, 0.10, 0.20, 0.40$ ) の熱伝導率  $\kappa$  の温度依存性

### 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	$1.0 \times 10^{-6}$ 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  $\mu$  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  $\mu$  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  $\rho$  を再現する.

Figure 23(c)に電子熱コンダクタンス  $K_{\text{el}}$  の  $\mu$  依存性を示す.  $\mu = 0$  における  $K_{\text{el}}$  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  $\kappa_{\text{el}}$  の減少と矛盾しない.

Figure 23(d)に  $GS^2$  の  $\mu$  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.

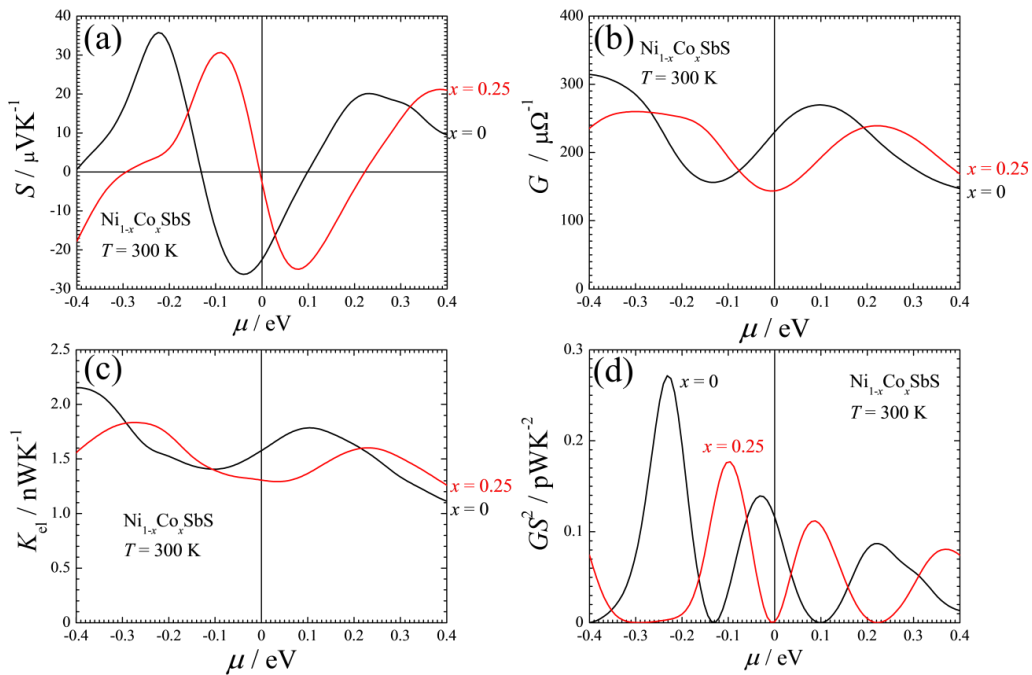


Fig. 23 (a)Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>SbS ( $x = 0, 0.25$ )の熱電能  $S$  の  $\mu$  依存性, (b)電気コンダクタンス  $G$  の  $\mu$  依存性, (c)電子熱コンダクタンス  $K_{\text{el}}$  の  $\mu$  依存性, (d) $GS^2$  の  $\mu$  依存性

$\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{SbS}$  ( $x = 0, 0.25$ )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  $\sigma$  が高く, 傾きが大きいほどは  $S$  が大きくなるため,  $\text{NiSbS}$  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.

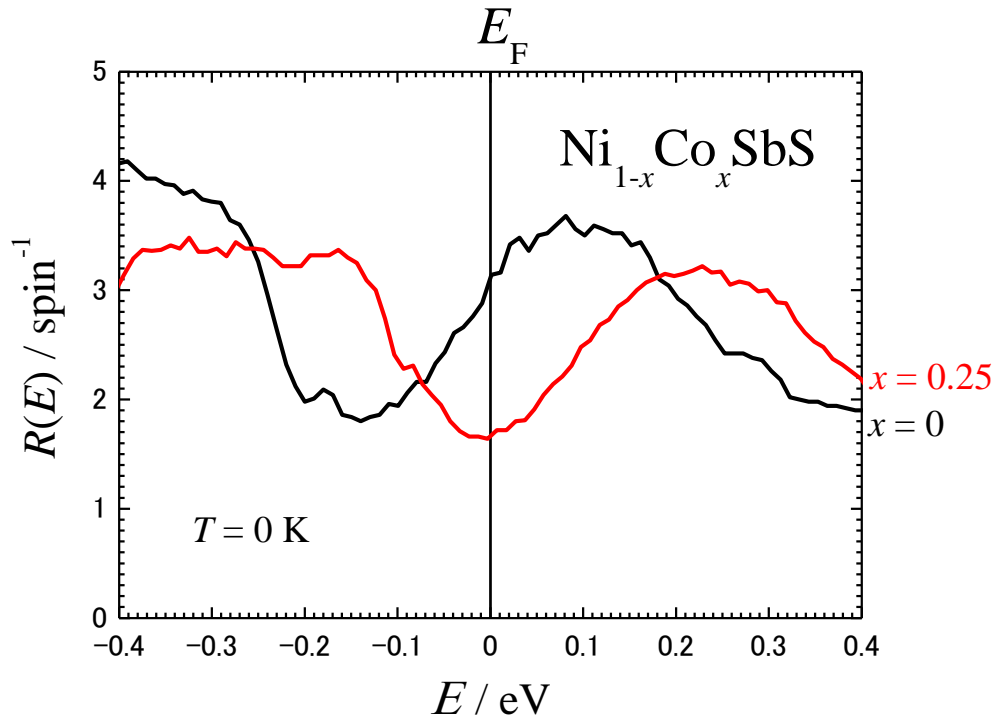


Fig. 24  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{SbS}$  ( $x = 0, 0.25$ )の電子の透過率  $T(\epsilon)$ のエネルギー依存性

### 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<sup>[42-45]</sup>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-s2p2d2f1 S7.0-s2p2d2	11×11×11	300 Ryd
Ni <sub>0.75</sub> Co <sub>0.25</sub> SbS	Ni6.0S-s2p2d2 Co6.0S-s2p2d2 Sb7.0-s2p2d2f1 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.  $\text{NiSbS}$  の化学ポテンシャル  $\mu$  は伝導体中に位置し金属的である. これは実験の  $\rho$  の結果と矛盾しない.  $\Gamma$ -M-R 点間に正孔ポケット(赤矢印)があり,  $\text{NiSbS}$  のマイナーキャリアが正孔であることを示している.  $\text{Co}$  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  $\Gamma$ -M 点間の  $E=0.15$  eV,  $x=0.25$  における  $\Gamma$ -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,  $\mu$  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  $\text{Co}$  がアクセプターとして働いていることを示唆している.  $\mu$  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.

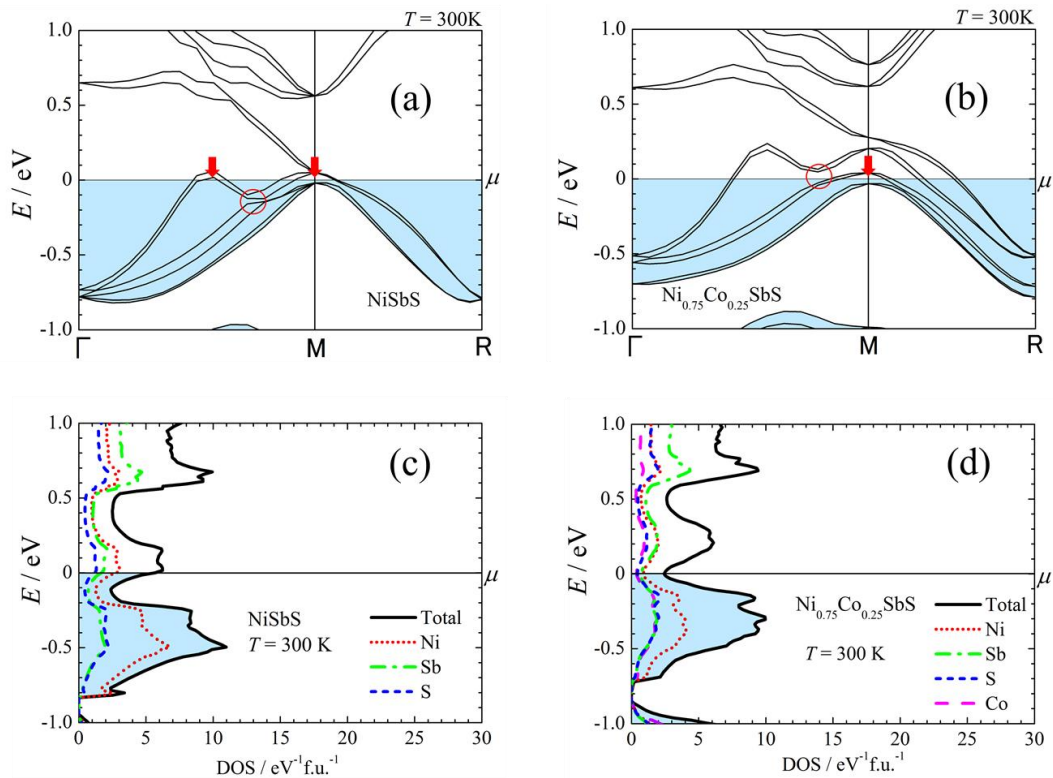


Fig. 25  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{SbS}$  ( $x=0, 0.50$ ) の  $E$ - $k$  関係と電子状態密度

### 3.7 まとめ

遷移金属硫化物  $\text{NiSbS}$  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,  $\text{NiSbS}$  の高い  $PF$  の起源が  $\mu$  近傍の擬ギャップ構造であることを明らかにした.<sup>[46]</sup>

## 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.<sup>[47]</sup>

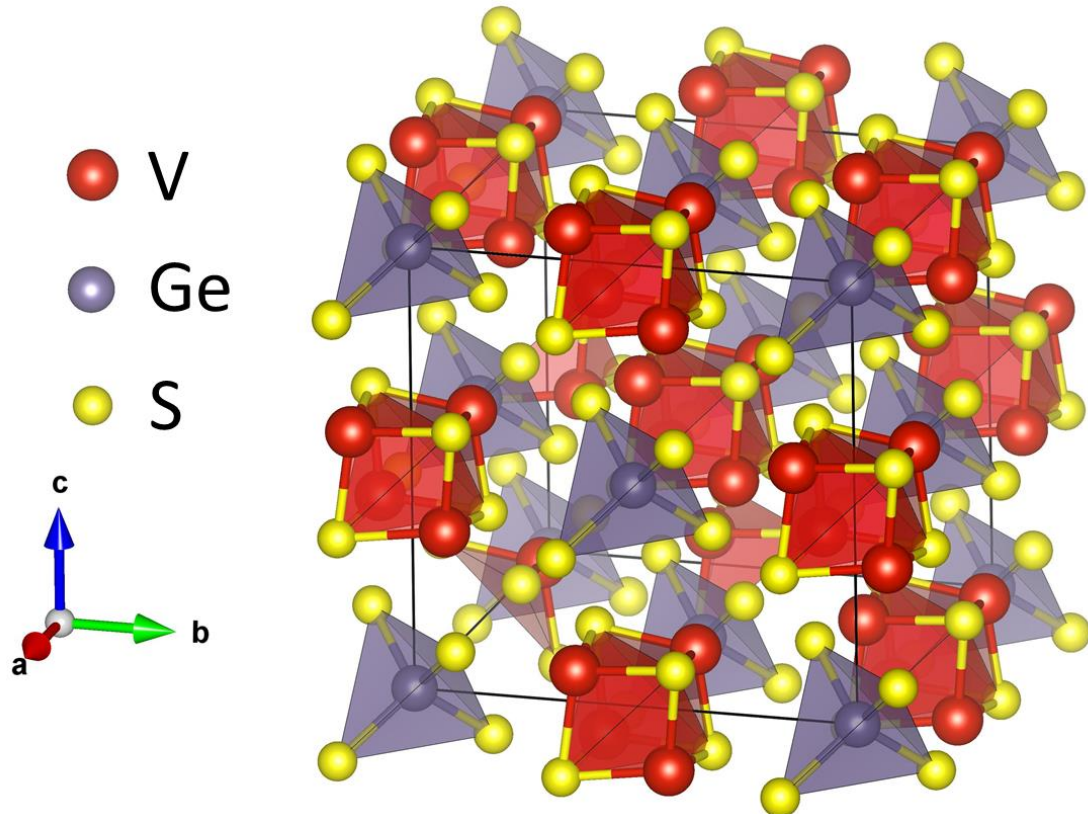


Fig. 26  $V_4GeS_8$  の結晶構造

## 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)<sup>[48, 49]</sup>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.  $K$ - $\Gamma$  点間が価電子帯の上端,  $\Gamma$  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.

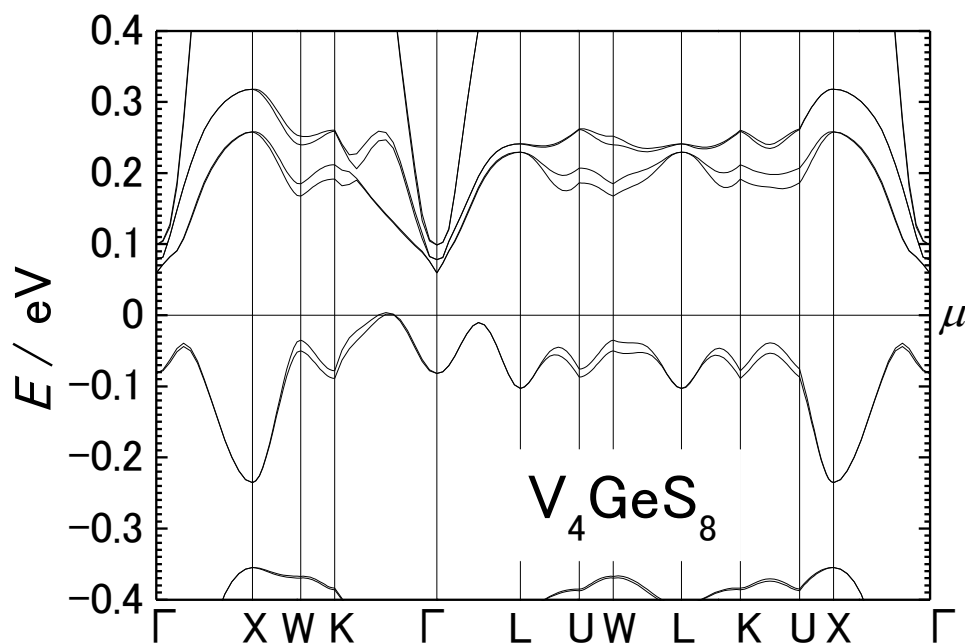


Fig. 27  $V_4GeS_8$  の  $E$ - $k$  関係

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  $\mu$  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.

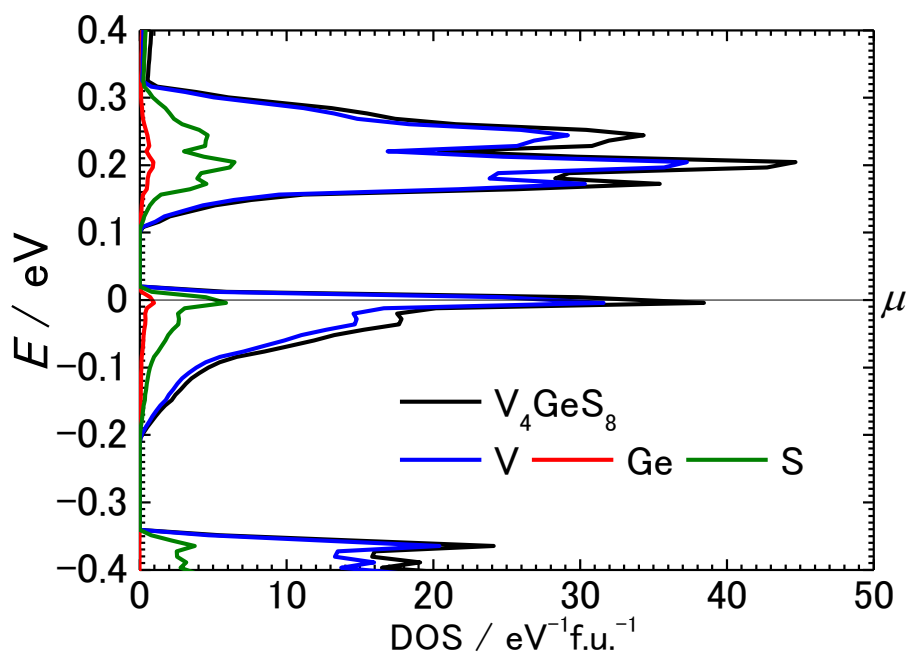


Fig. 28  $V_4GeS_8$  の電子状態密度(DOS)と構成元素から成る部分状態密度(PDOS)

### 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  $3.0 \times 10^{-6}$  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。

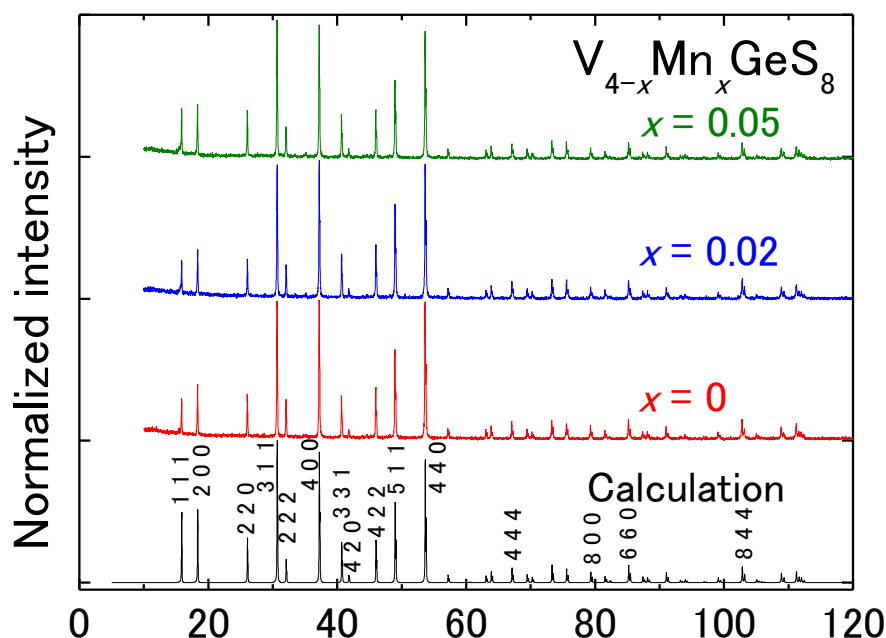


Fig. 29  $V_4GeS_8$  および V サイトを Mn で置換した試料の XRD pattern

## 4.5 熱電物性

### 4.5.1 電気抵抗率 $\rho$

Figure 30 に 4 端子法で測定した  $V_4GeS_8$  の  $\rho$  の温度依存性を示す。  $\rho$  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。

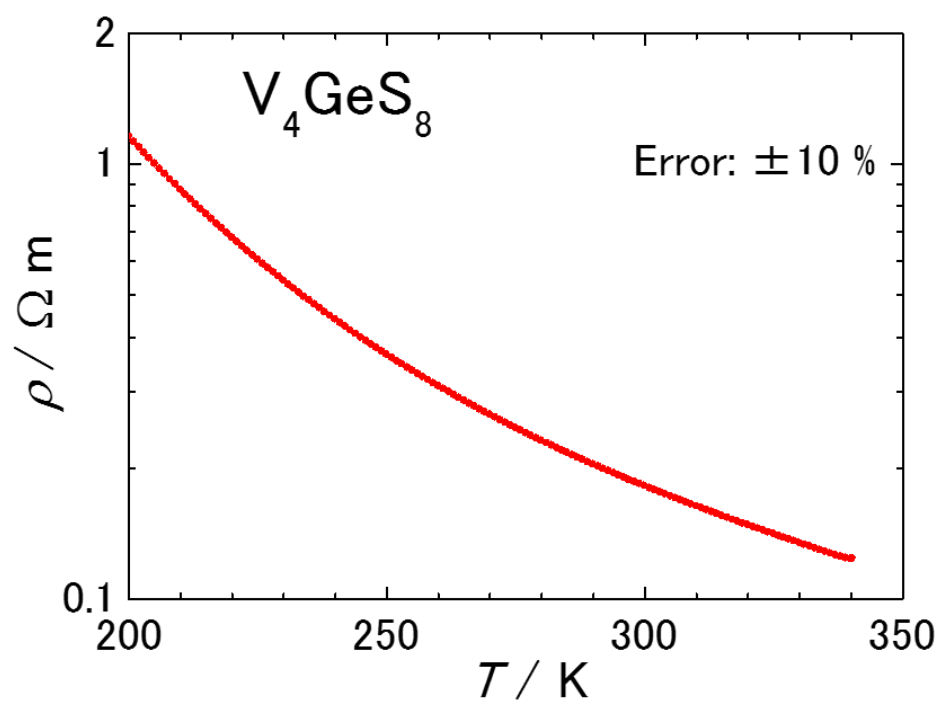


Fig. 30  $V_4GeS_8$  の  $\rho$  の温度依存性

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  $\mu$  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  $\mu$  がかからないことが原因であると考えられる.

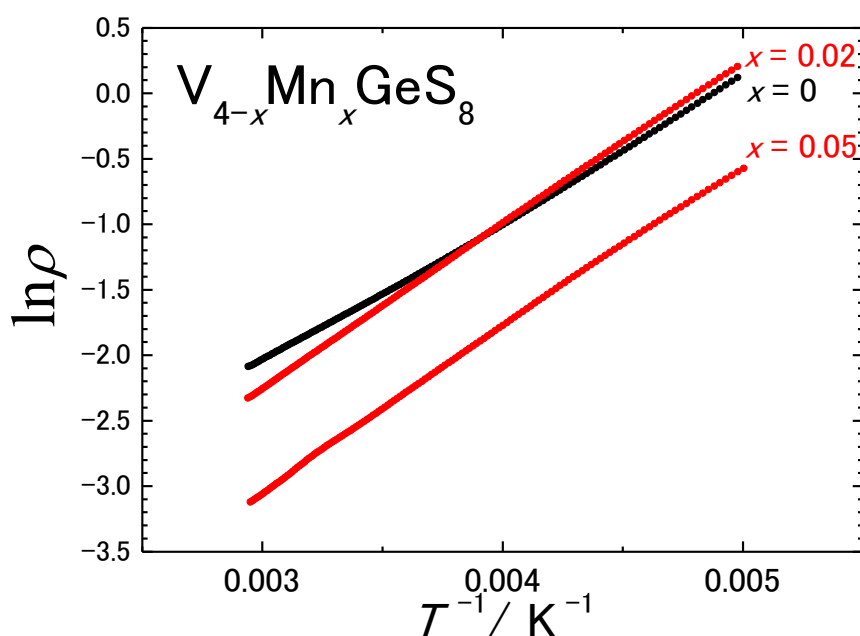


Fig. 31  $V_4GeS_8$  およびの置換系試料  $V_{4-x}Mn_xGeS_8$  ( $x = 0.02, 0.05$ )の  $\ln\rho-T^{-1}$

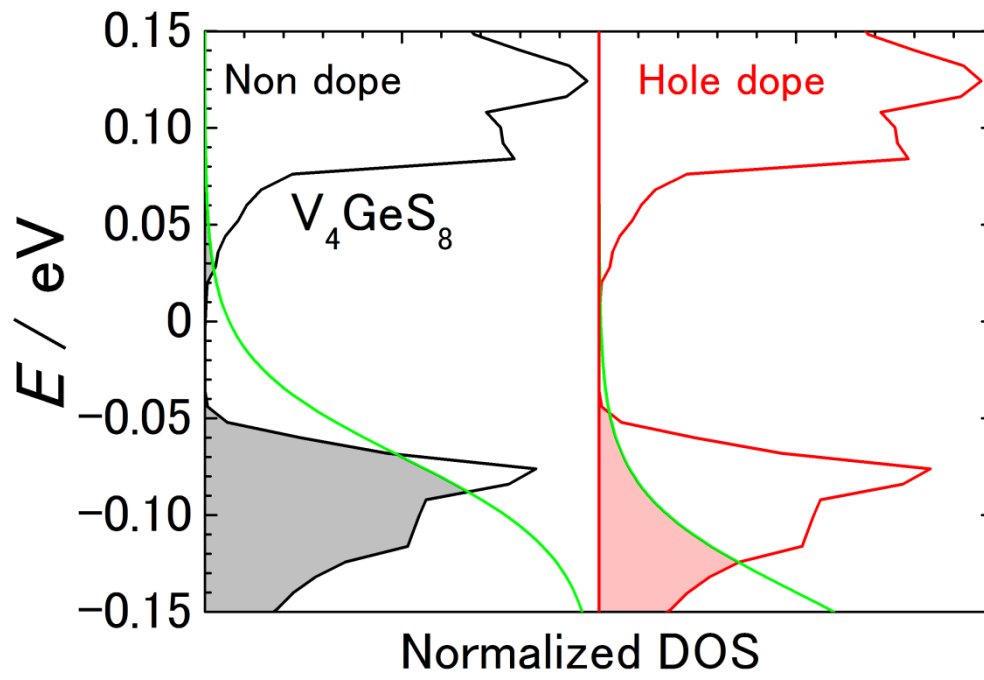


Fig. 32  $V_4GeS_8$  および正孔ドーピングした  $V_4GeS_8$  の電子状態のモデル



#### 4.5.2 熱電能 $S$

Figure 33 に  $V_4GeS_8$  および Mn 置換した  $V_{4-x}Mn_xGeS_8$  ( $x=0.02, 0.05$ ) の  $S$  の温度依存性を示す。 $x=0$  では 300 K で  $330 \mu VK^{-1}$  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、 $V_4GeS_8$  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。

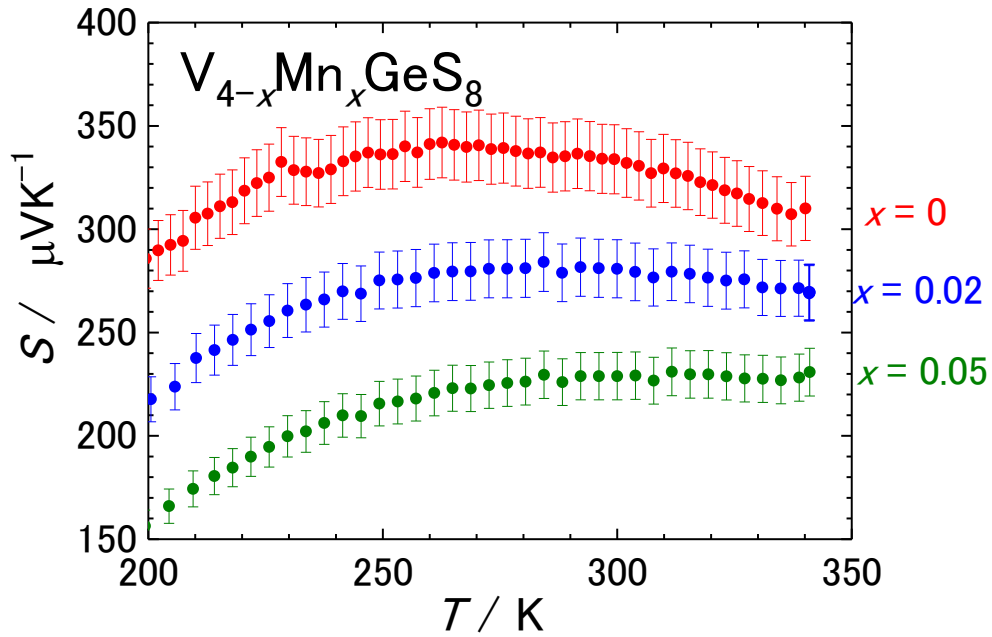


Fig. 33  $V_4GeS_8$  および Mn 置換した  $V_{4-x}Mn_xGeS_8$  ( $x=0.02, 0.05$ ) の  $S$  の温度依存性

#### 4.5.3 熱伝導率 $\kappa$

Figure 34 に  $V_{4-x}Mn_xGeS_8$  ( $x = 0, 0.02, 0.05$ ) の熱伝導率  $\kappa$  の温度依存性を示す.  $T = 300$  K にてすべての試料で  $\kappa$  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, その影響も大きいだがそれを踏まえてもかなり小さい  $\kappa$  を示すといえる. この低い  $\kappa$  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,  $\rho$  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  $\kappa$  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.

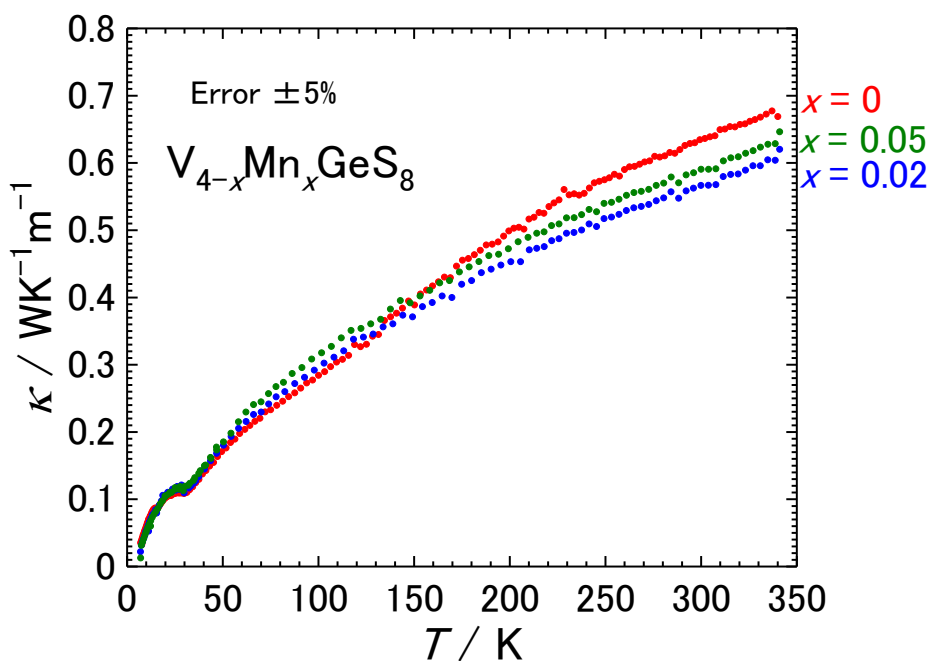


Fig. 34  $V_{4-x}Mn_xGeS_8$  ( $x = 0, 0.02, 0.05$ ) の熱伝導率  $\kappa$  の温度依存性

#### 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。

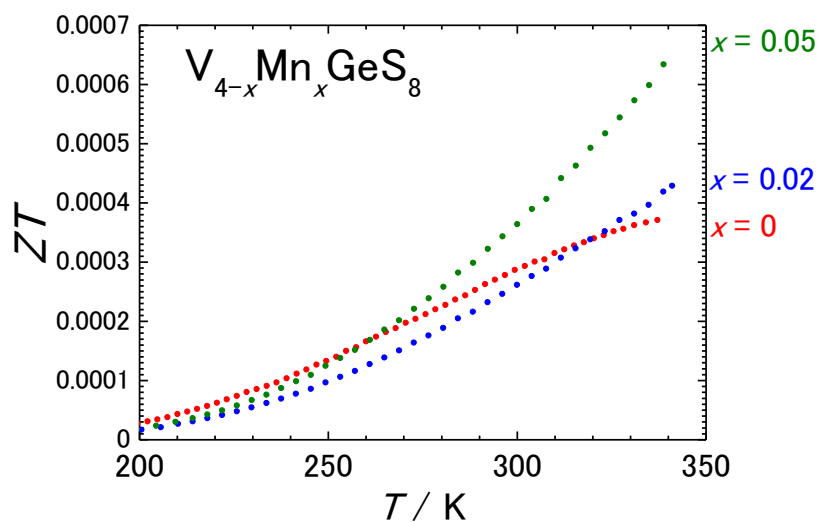


Fig. 35  $V_{4-x}Mn_xGeS_8$  ( $x = 0, 0.02, 0.05$ ) の  $ZT$  の温度依存性

#### 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 $\mu$ 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 $\mu$ 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 $S$ - $\mu$ のピークは増大し,  $\mu$ 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.

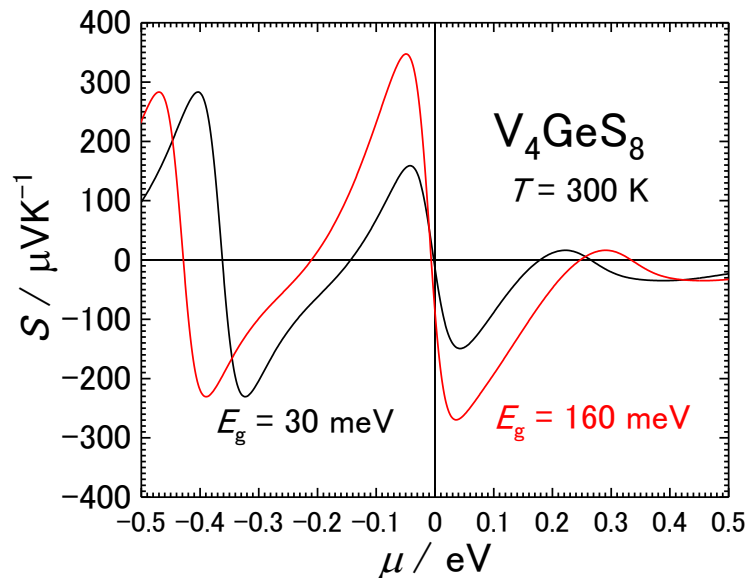


Fig. 36  $V_4GeS_8$  の  $\mu$  依存性 ( $E_g = 30, 165$  meV)

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。

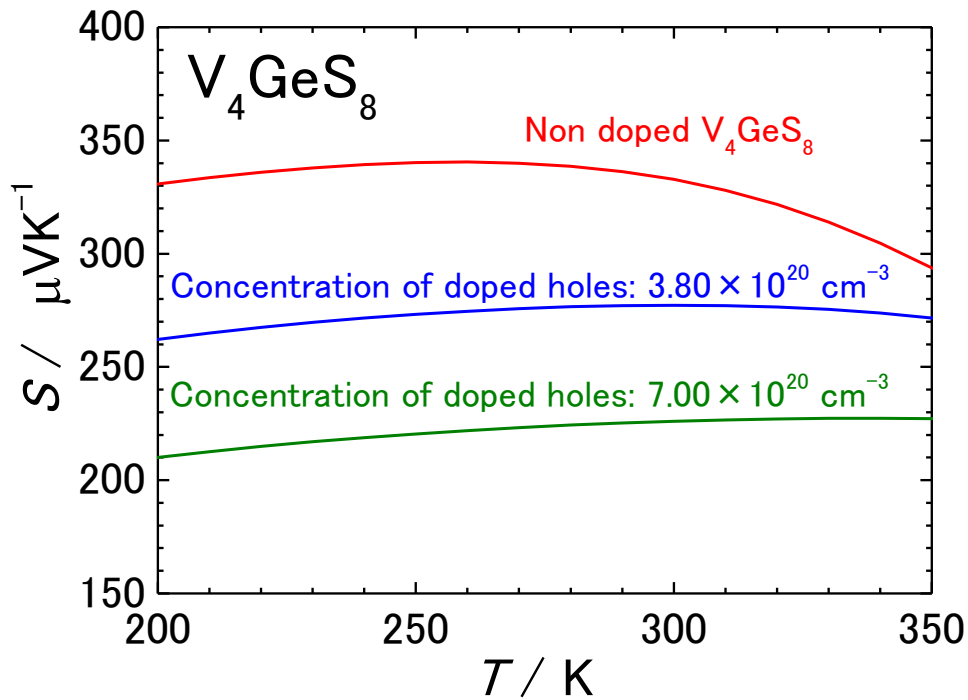


Fig. 37  $V_4GeS_8$  およびリジッドバンド的に正孔ドーピングした  $S$  の温度依存性

### 電子の緩和時間 $\tau_{el}$ 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  $\tau_{el}$ , および格子熱伝導率  $\kappa_{lat}$  の情報が必要となるが  $\tau_{el}$  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  $\sigma\tau_{el}^{-1}$  は計算でき, 実験では電気伝導率  $\sigma$  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  $\mu$  近傍における平均の  $\tau_{el}$  を計算することができる. 本研究ではこの方法を用いて,  $\mu$  近傍における平均の  $\tau_{el}$  を見積もった. 実験の  $\rho$  と計算値の  $\sigma\tau_{el}^{-1}$  の比較から  $\tau_{el} = 9.3 \times 10^{-18}$  sec. と求めた. これは Al などの一般的な金属材料の  $\tau_{el} \sim 10^{-14}$  sec. と比較すると非常に小さい.  $\tau_{el}$  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  $\tau_{el}$  となっている可能性がある.  $\tau_{el}$  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  $ZT_{\text{DFT}}$  の  $\mu$  依存性を示す.  $\tau_{\text{el}}$  は  $9.3 \times 10^{-18}$  sec. を用い, 格子熱伝導率  $\kappa_{\text{lat}}$  は実験値から求めたものを用いた.  $x = 0$  では  $\mu$  は  $ZT_{\text{DFT}}$  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  $V_{4-x}Mn_x\text{GeS}_8$  ( $x = 0.02, 0.05$ ) 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.

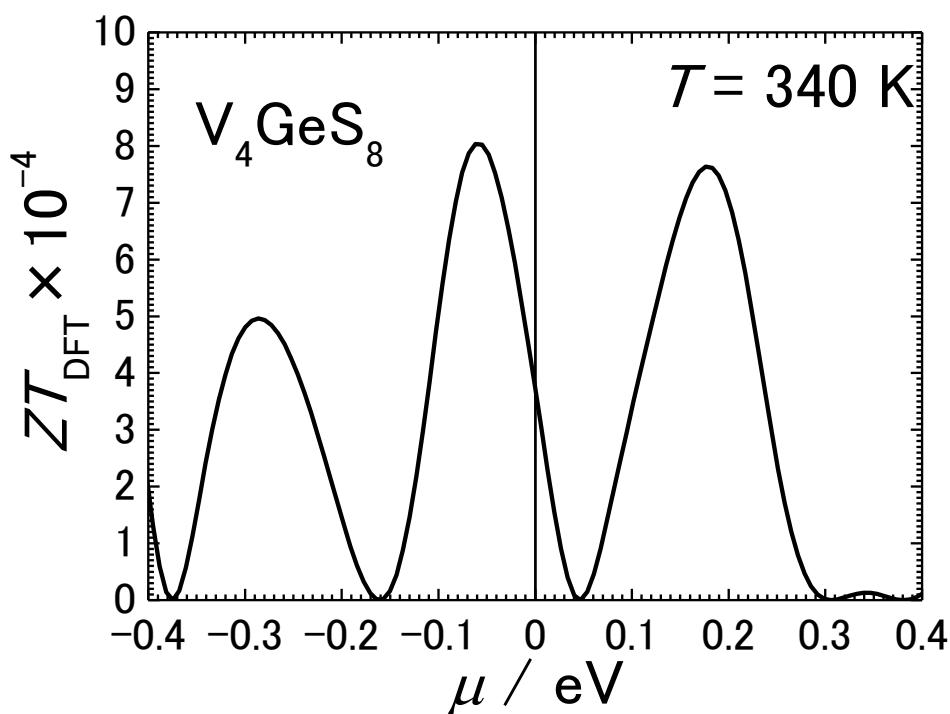


Fig. 38  $T = 340$  K における電子輸送計算から求めた無次元性能指数  $ZT_{\text{DFT}}$  の  $\mu$  依存性

#### 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  $V_4\text{GeS}_8$  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  $V_4\text{GeS}_8$  および V サイトを Mn で置換した  $V_{4-x}Mn_x\text{GeS}_8$  ( $x = 0.02, 0.05$ ) の単相試料を得ることに成功した.
- $V_4\text{GeS}_8$  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  $V_4\text{GeS}_8$  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  $V_4\text{GeS}_8$  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<sub>2</sub>S<sub>4</sub> の電子輸送特性と 元素置換効果

### 5.1 ZnCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> の結晶構造

Figure 39 に ZnCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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。<sup>[50]</sup> 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。

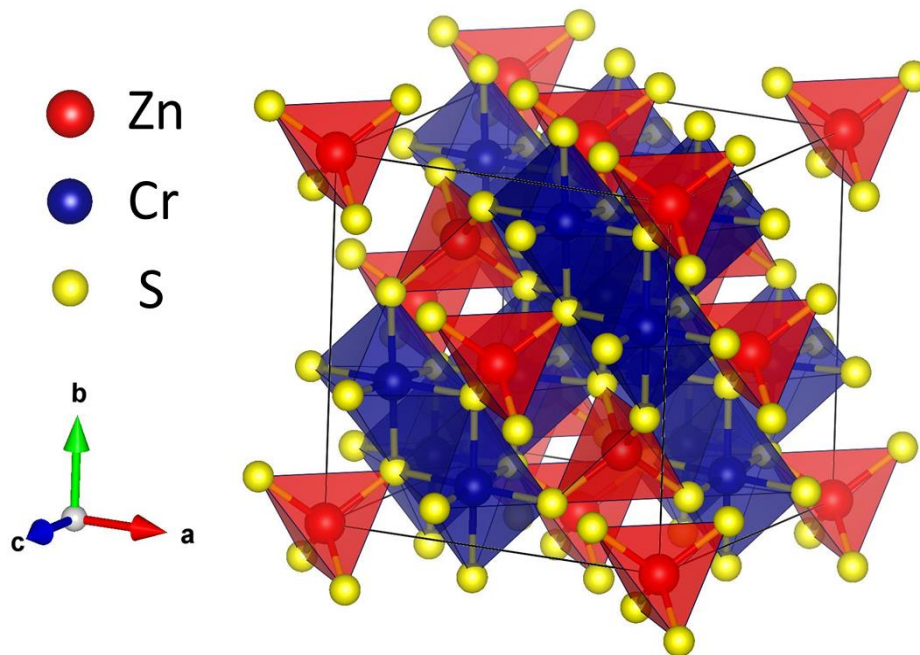


Fig. 39 ZnCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> の結晶構造



## 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  $3.0 \times 10^{-6}$  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

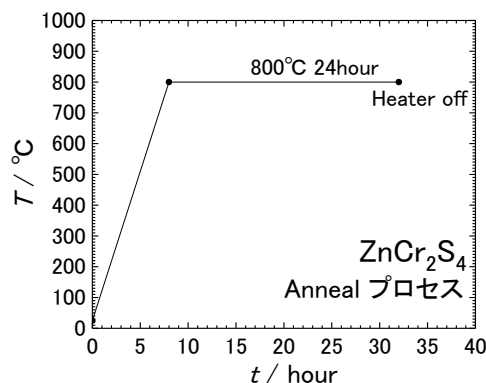
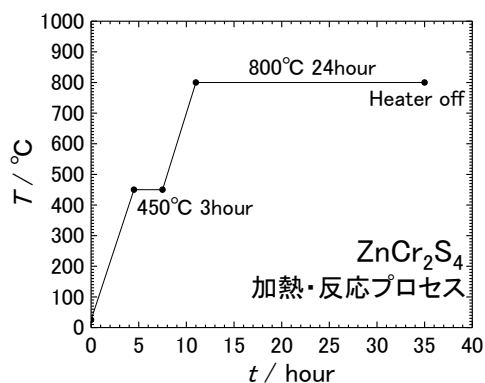


Fig. 40 加熱・反応プロセスの温度プロファイル Fig. 41 Anneal プロセスの温度プロファイル

### 5.3 粉末 X 線回折

Figure 42 に粉碎+コールドプレス+anneal 処理を 2 回行った  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  および粉碎+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.

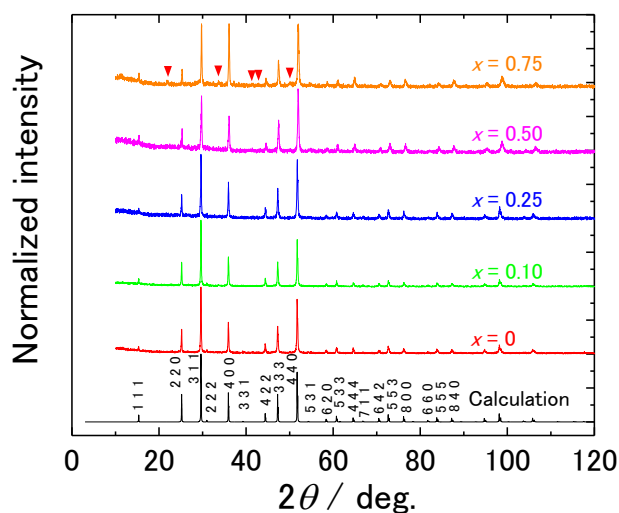


Fig. 42  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $x = 0, 0.10, 0.25, 0.50, 0.75$ ) の XRD pattern

### 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.

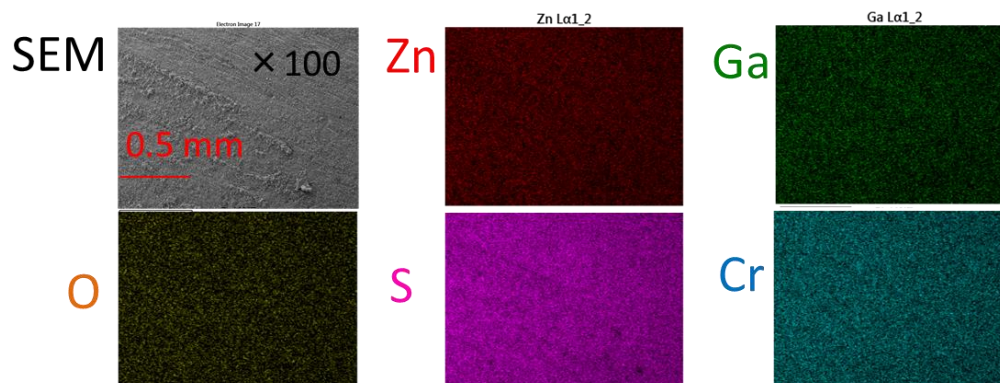


Fig. 43  $x = 0.10$  の SEM-EDX

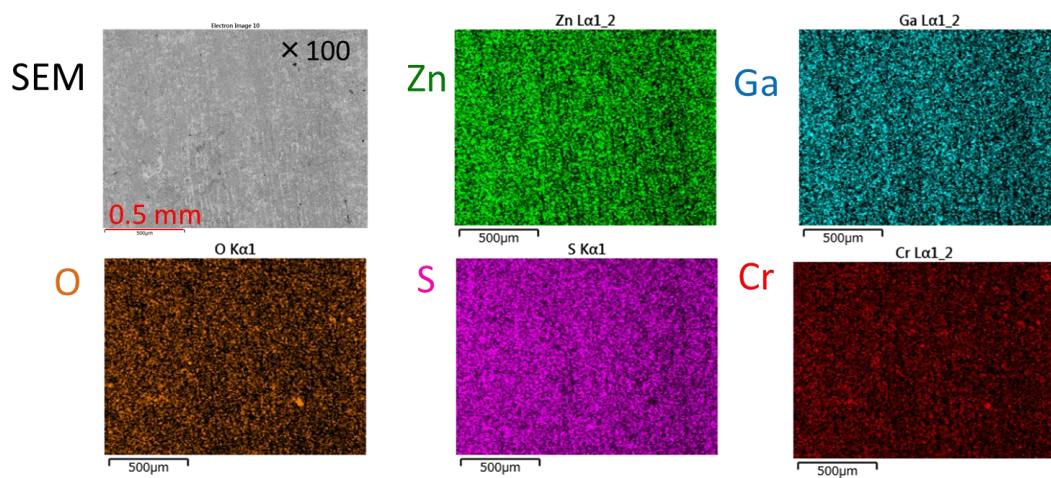


Fig. 44  $x = 0.25$   $\varnothing$  SEM-EDX

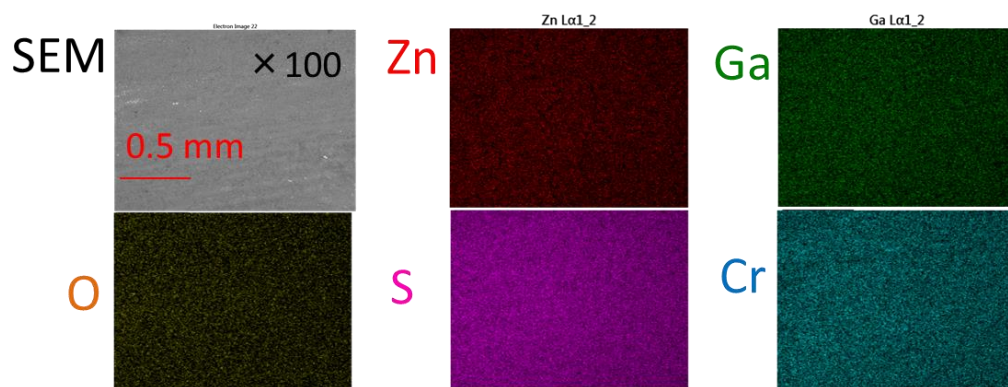


Fig. 45  $x = 0.50$   $\varnothing$  SEM-EDX

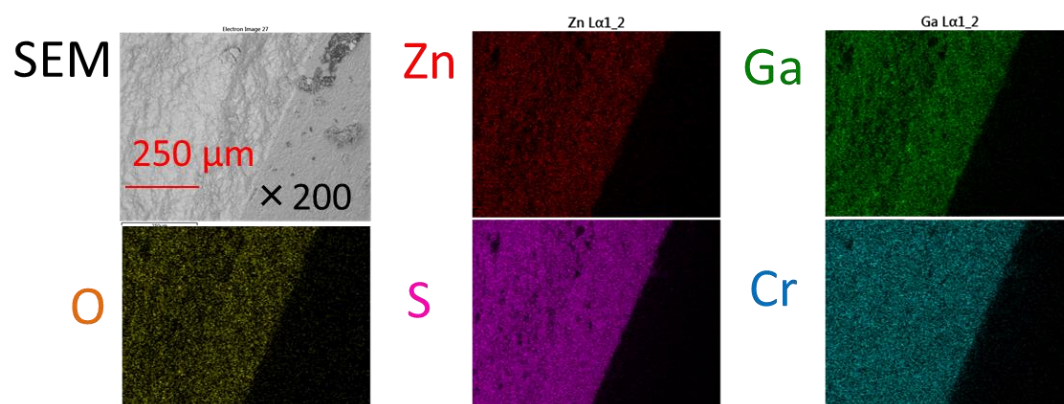


Fig. 46  $x = 0.75$   $\varnothing$  SEM-EDX

## 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 $\rho$ の測定

ZnCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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  $\rho$  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て示す. 測定には N<sub>2</sub> 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  $\Delta T$  を付け, 熱起電力  $\Delta V$  の  $\Delta T$  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  $\rho$  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.

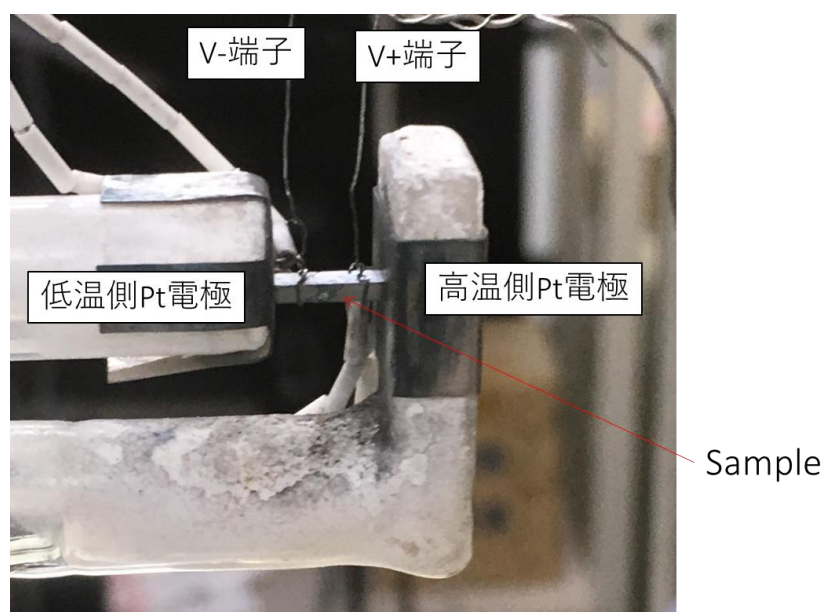


Fig. 47 RZ2001i の試料セットアップ

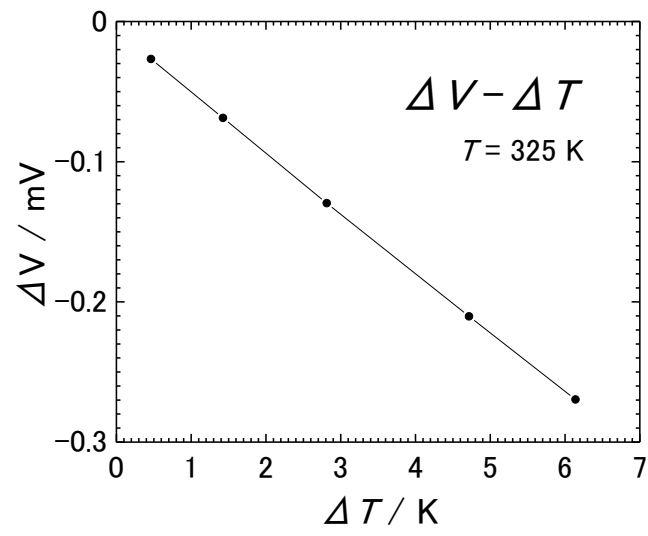


Fig. 48 熱電能  $S$  の測定における  $\Delta V$  の  $\Delta T$  依存性

### 5.5.1 電気抵抗率 $\rho$

母相  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  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  $\rho$  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  $\rho$  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  $\rho$  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。

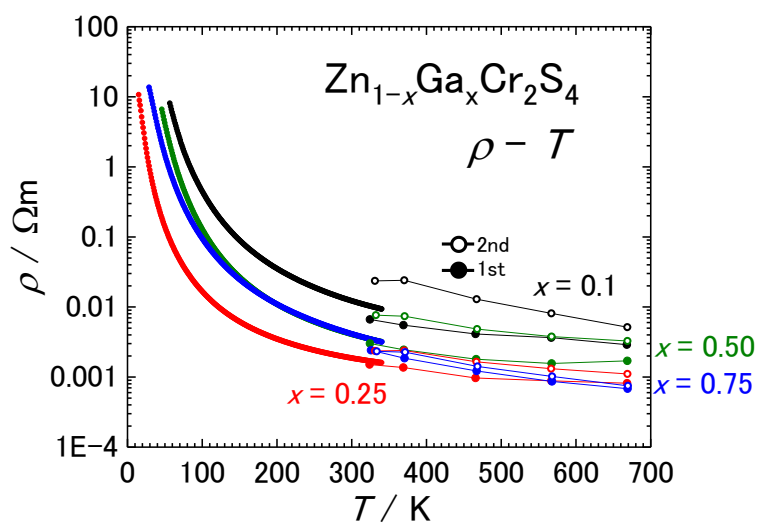


Fig. 49  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $x = 0.10, 0.25, 0.50, 0.75$ ) の  $\rho$  の温度依存性

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。<sup>[51]</sup>

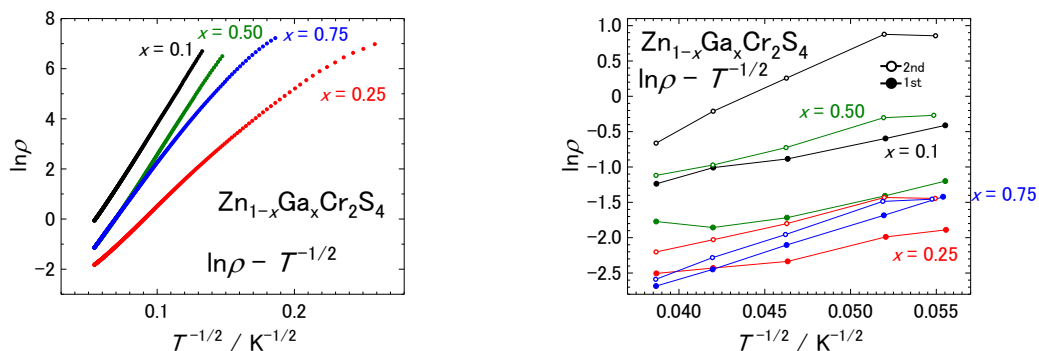


Fig. 50  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $x = 0.10, 0.25, 0.50, 0.75$ ) の  $\ln\rho - T^{-1/2}$  プロット

### 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プ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.

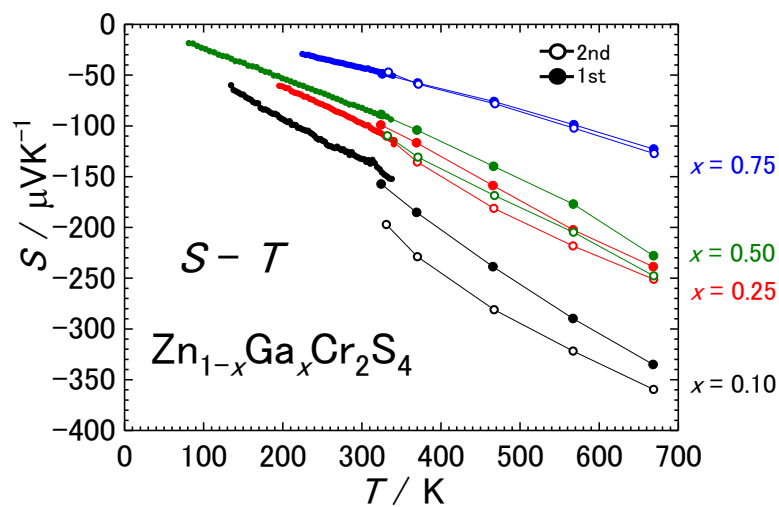


Fig. 51  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $x = 0.10, 0.25, 0.50, 0.75$ ) の  $S$  の温度依存性



### 5.5.3 熱伝導率 $\kappa$

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

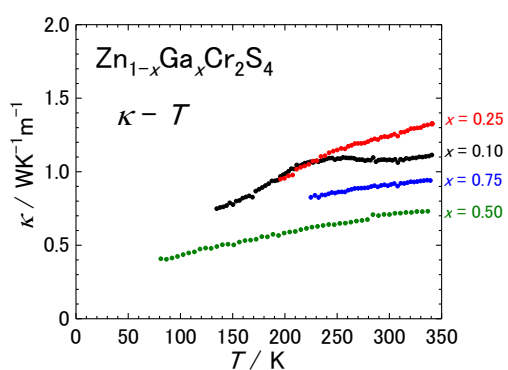


Fig. 52  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $x = 0.10, 0.25, 0.50, 0.75$ ) の  $\kappa$  の温度依存性

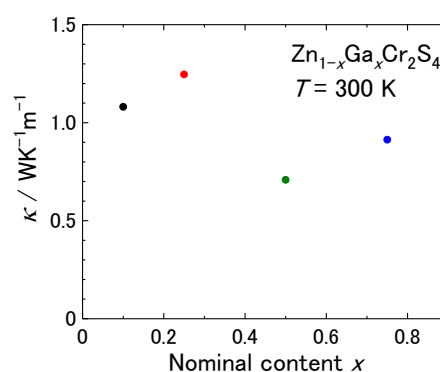


Fig. 53  $T = 300 \text{ K}$  における  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $x = 0.10, 0.25, 0.50, 0.75$ ) の  $\kappa$  の  $x$  依存性

## 5.6 第一原理電子状態計算

ZnCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>S<sub>4</sub> は  $T = 0$  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 Zn<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> は  $T = 0$  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 <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	Zn6.0H-s4p3d2 Cr6.0-s3p3d3f1 S7.0-s4p3d3f2	15 × 15 × 15	500 Ryd
Zn <sub>0.5</sub> Ga <sub>0.5</sub> Cr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	Zn6.0H-s4p3d2 Ga7.0-s3p3d3f1 Cr6.0-s3p3d3f1 S7.0-s4p3d3f2		

Table 9 ZnCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  の  $E$ - $k$  関係を示す.  $\mu$  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.

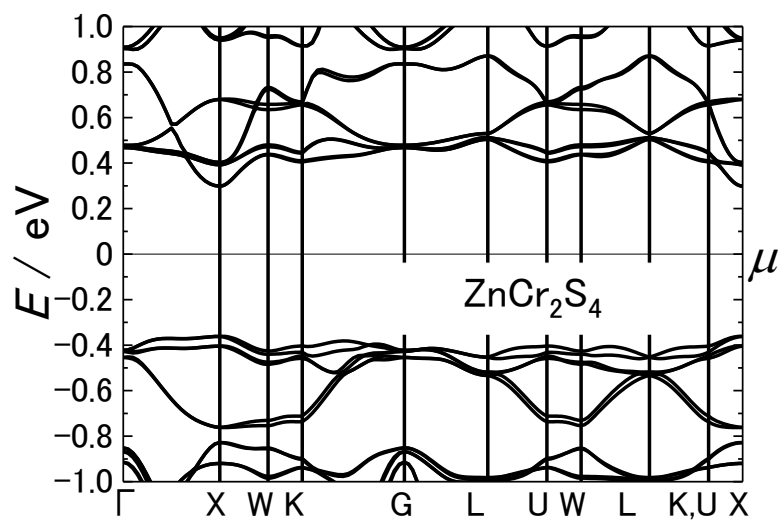


Fig. 54  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  の  $E$ - $k$  関係

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.  $\mu$  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.

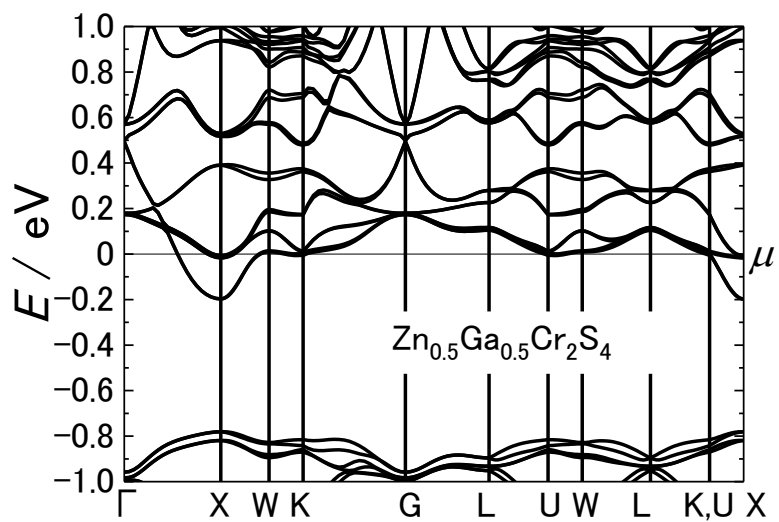


Fig. 55  $\text{Zn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  の  $E$ - $k$  関係

### 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  $\mu$  は禁制帯中に位置し, 眞性半導体的であるが  $x = 0.50$  では DOS が全体にシフトし,  $\mu$  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  $\mu$  を制御できることを示している. これは, 実験における  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  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.

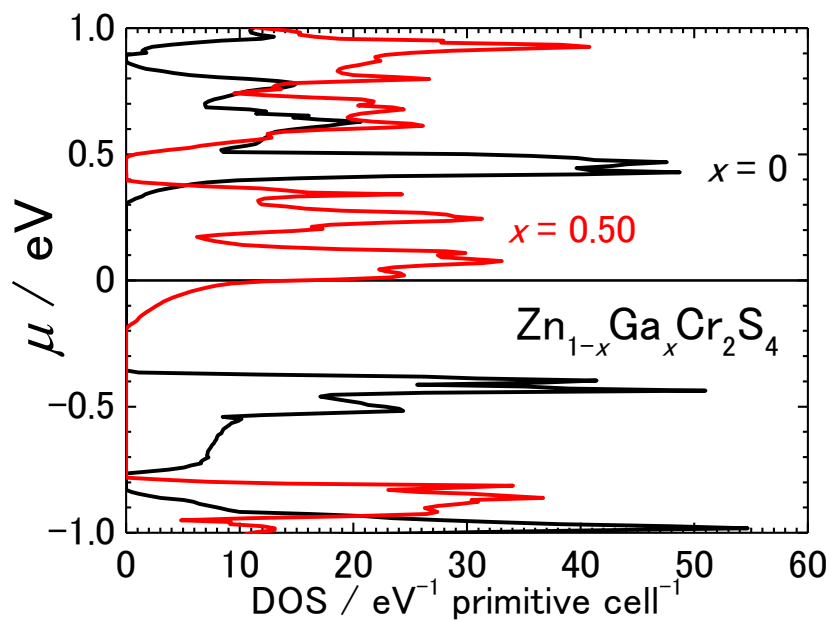


Fig. 56  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $x = 0, 0.50$ ) の DOS

Figure 57 に  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  の DOS と各構成元素 Zn, Cr, S の部分状態密度(PDOS)を示す.  $\mu$  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,  $\mu$  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.

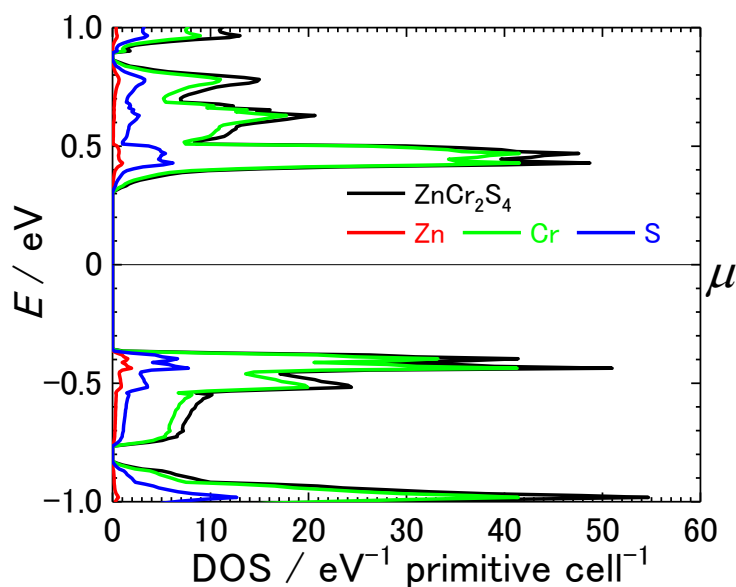


Fig. 57  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  の DOS と構成元素 Zn, Cr, S のそれぞれの PDOS

Figure 58-60 に Zn, Cr, S の軌道角運動量ごとの PDOS を示す.  $\mu$  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,  $\mu$  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.

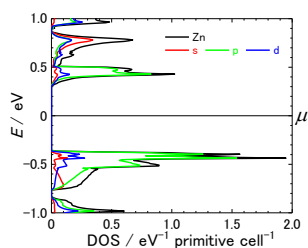


Fig. 58 Zn の軌道角運動量ごとの PDOS

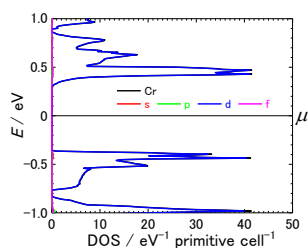


Fig. 59 Cr の軌道角運動量ごとの PDOS

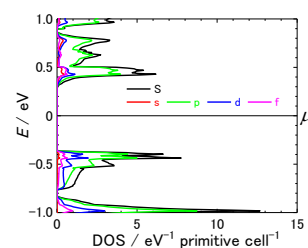


Fig. 60 S の軌道角運動量ごとの PDOS

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  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  と同様に Cr, S の寄与が大きい.

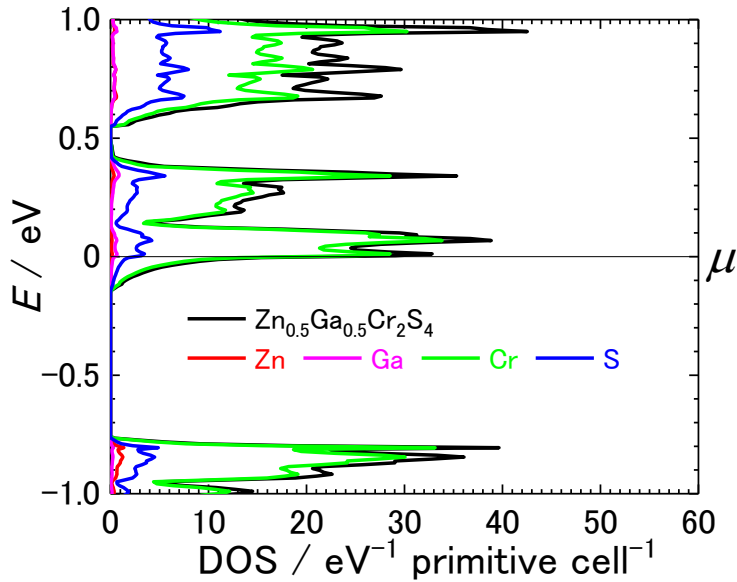


Fig. 61  $\text{Zn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  の DOS と構成元素 Zn, Ga, Cr, S のそれぞれの PDOS

Figure 62-65 に Zn, Ga, Cr, S の軌道角運動量ごとの PDOS を示す. 母相  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  と同様に Cr の 3d, S の 3p 軌道の寄与が大きい.

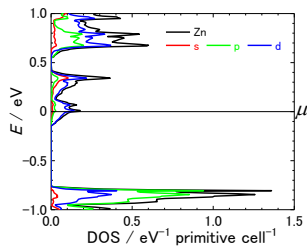


Fig. 62 Zn の軌道角運動量ごとの PDOS

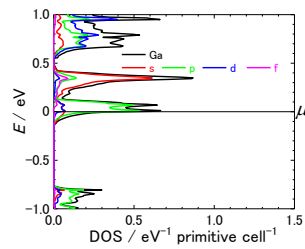


Fig. 63 Ga の軌道角運動量ごとの PDOS

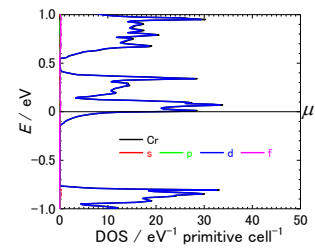


Fig. 64 Cr の軌道角運動量ごとの PDOS

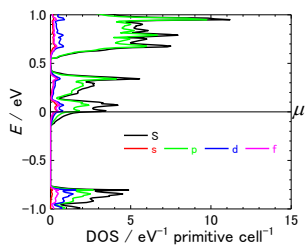


Fig. 65 S の軌道角運動量ごとの PDOS

## 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  $\mu$  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  $\mu$  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  $\mu$  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.

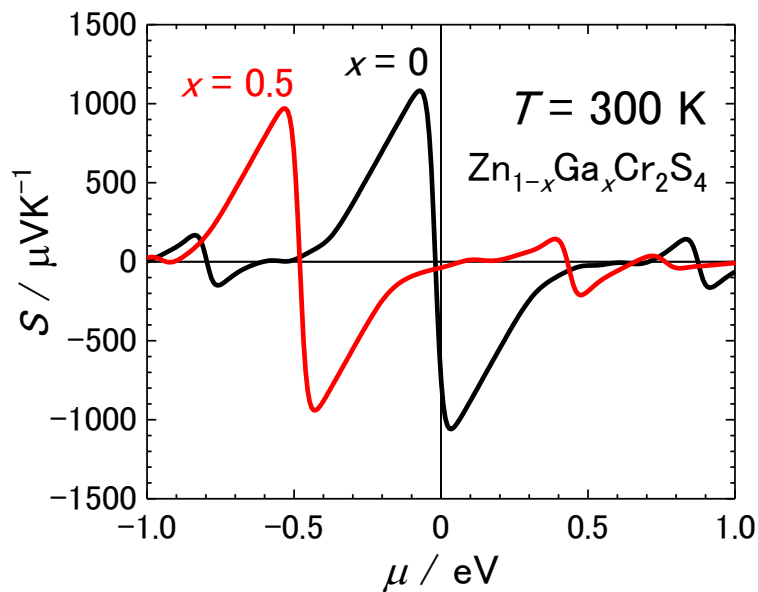


Fig. 66  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $x = 0, 0.5$ ) の  $S$  の  $\mu$  依存性



Figure 67 にリジッドバンド的に電子ドーブした  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  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  $\mu$  の温度依存性を考慮した.  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  にリジッドバンド的に電子ドーブすると  $S$  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ブ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.

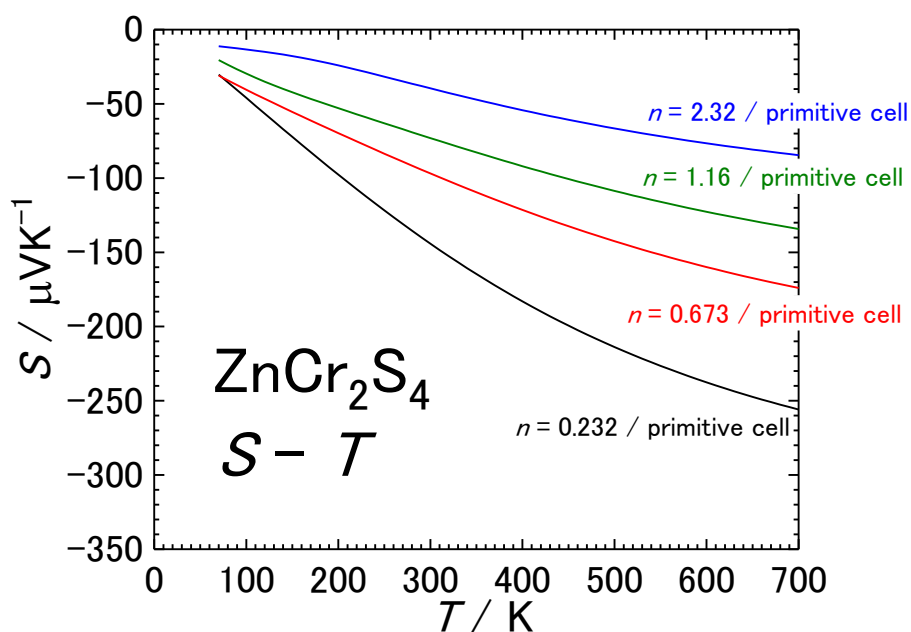


Fig. 67 リジッドバンド的に電子ドーブした  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  の熱電能  $S$  の温度依存性

Figure 68 に  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $x = 0, 0.5$ ) 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  $\mu$  依存性を示す.  $x = 0$  では,  $\mu$  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,  $\mu$  に対する  $Z_{\text{el}}T$  の形状は変わらず,  $x = 0$  と比べ  $\mu$  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  $\mu$  をシフトさせることが可能であることを示している.

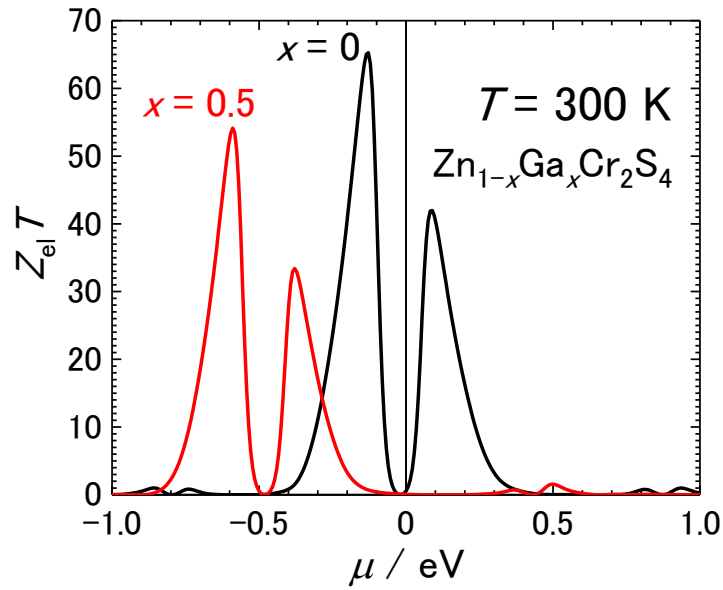


Fig. 68  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $x = 0, 0.5$ ) の  $Z_{\text{el}}T$  の  $\mu$  依存性

Figure 69 に  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  の  $400^\circ\text{C}$ における実験値の  $ZT$  と  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  にリジッドバンド的に電子をドーピングした  $ZT_{\text{DFT}}$  の  $x$  依存性を示す.  $ZT_{\text{DFT}}$  は電子の緩和時間  $\tau_{\text{el}}$  は  $5.0 \times 10^{-15}$  sec. とし, 格子熱伝導率  $\kappa_{\text{lat}}$  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  $\mu$  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  $\kappa$  は  $340 \text{ K}$  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  $\tau_{\text{el}}$  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  $\tau_{\text{el}}$  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  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  の単結晶を作製する必要があると考えられる.

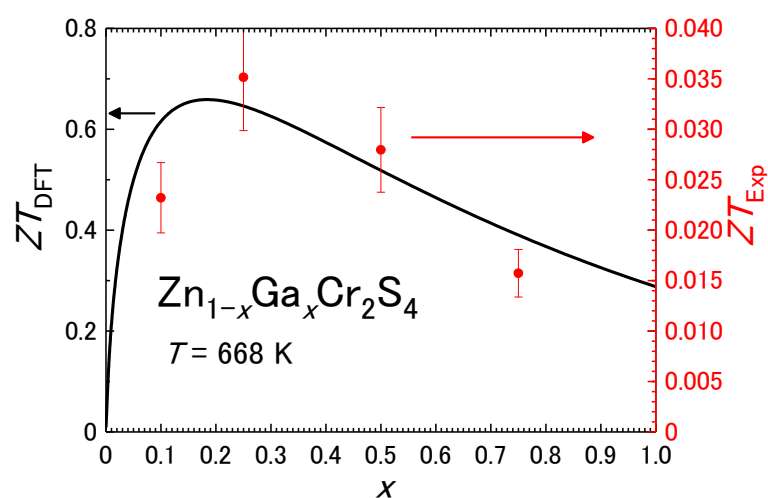


Fig. 69  $400^\circ\text{C}$ における  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  の  $ZT$  の実験値と計算値の  $x$  依存性

## 5.8 まとめ

ワイドギャップ硫化物スピネル  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  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.

- $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  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
- $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  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。

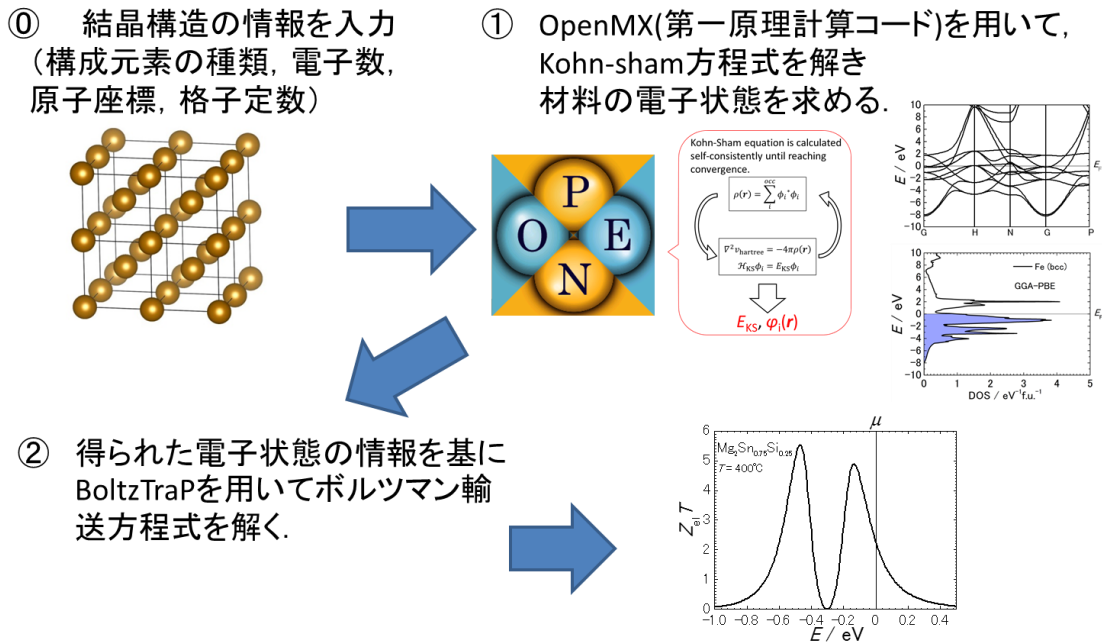


Fig. 70 OpenMX と BoltzTraP を用いた電子輸送計算の計算スキームの概要

結晶構造の情報(.cif ファイル)は Material project<sup>[52]</sup>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  $\mu$  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。<sup>[53]</sup> 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  $\sigma\tau_{el}^{-1}$ ,  $S$ ,  $\kappa_{el}\tau_{el}^{-1}$  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  $Z_{el}T$ , 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  $\tau_{el}$  と  $\kappa_{lat}$  はエネルギー・温度に依存せず,  $\tau_{el} = 5 \times 10^{-15} \text{sec.}$ ,  $\kappa_{lat} = 1 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  と仮定した.

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

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

式(38)に示すように,  $Z_{el}T$  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  $Z_{el}T$  と  $(1/(1+\kappa_{lat}/\kappa_{el}))$  の積で表すことができ,  $(1/(1+\kappa_{lat}/\kappa_{el}))$  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  $Z_{el}T$  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  $400^\circ\text{C}$ ) 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  $Z_{el}T (= \text{A factor})$ , B factor,  $ZT$  が特に重要である.

式(38)からわかるように  $Z_{el}T$  は電子構造で決まる最大の無次元性能指数であり,  $Z_{el}T$  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,  $Z_{el}T$  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  $Z_{el}T$  のピークが増大する. そのため巨大な  $Z_{el}T$  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  $Z_{el}T$  が小さい場合には  $ZT$  は小さくなってしま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,  $ZT (= Z_{el}T \times \text{B factor})$  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  $ZT_{\text{DFT}}$  と呼ぶことにする.

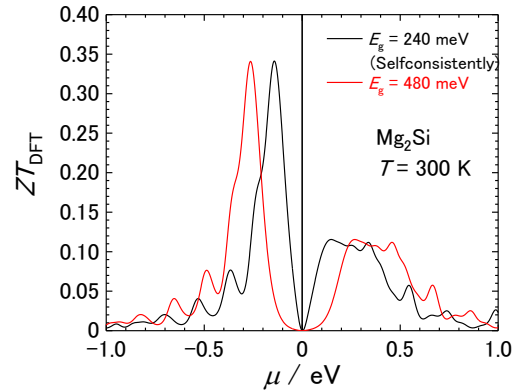
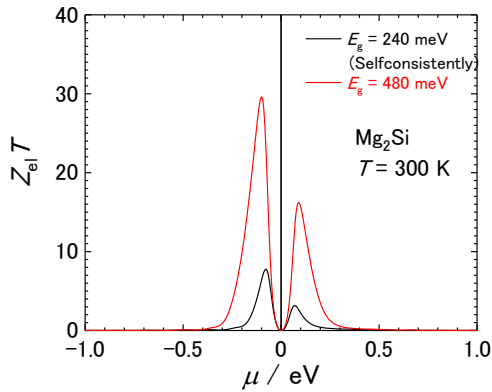


Fig. 71  $Z_{cl}T$  の  $\mu$  依存性 ( $E_g = 240, 480$  meV) Fig. 72  $Z_{DFT}$  の  $\mu$  依存性 ( $E_g = 240, 480$  meV)

#### 6.4 スクリーニングの妥当性

本研究で用いた評価関数  $Z_{DFT}$  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  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ <sup>[54]</sup>,  $\text{PbTe}$ <sup>[55]</sup>,  $\text{SnSe}$ <sup>[56]</sup>,  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (テトラヘドライト)<sup>[7]</sup>,  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$ (コルーサイト)<sup>[8]</sup>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  $\text{NiSbS}$ ,  $\text{V}_4\text{GeS}_8$  について本研究の評価関数  $Z_{DFT}$  を用いて電子輸送特性の評価を行った.

Figure 73, 74 に  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (実験値  $E_g = 0.15 \text{ eV}$ , 計算値  $E_g = 0.098 \text{ eV}$ )<sup>[57]</sup>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  $ZT_{\text{DFT}}$  は  $300 \text{ K}$  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  $ZT_{\text{DFT}}$  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  $ZT_{\text{DFT}}$  はそれほど  $E_g$  の影響を受けないことが分かった.

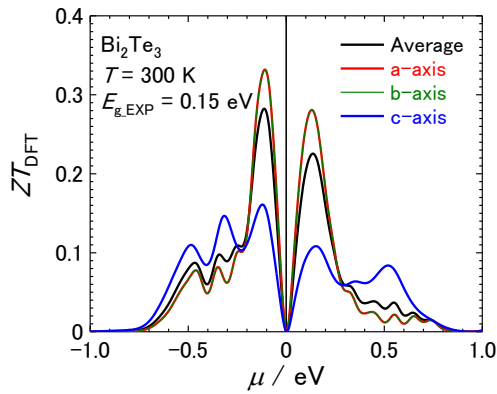


Fig. 73 実験値  $E_g = 0.15 \text{ eV}$  を用いた  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の  $ZT$  の  $\mu$  依存性

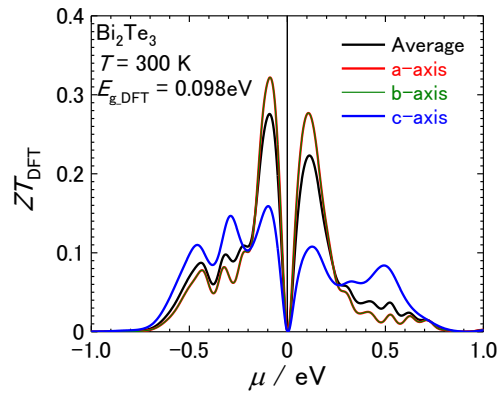


Fig. 74 DFT 計算の  $E_g = 0.098 \text{ eV}$  を用いた  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の  $ZT$  の  $\mu$  依存性



Figure 74 に PbTe の電子輸送特性を示す. PbTe の  $ZT$  は  $\mu$  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<sup>[58]</sup>と一致する.

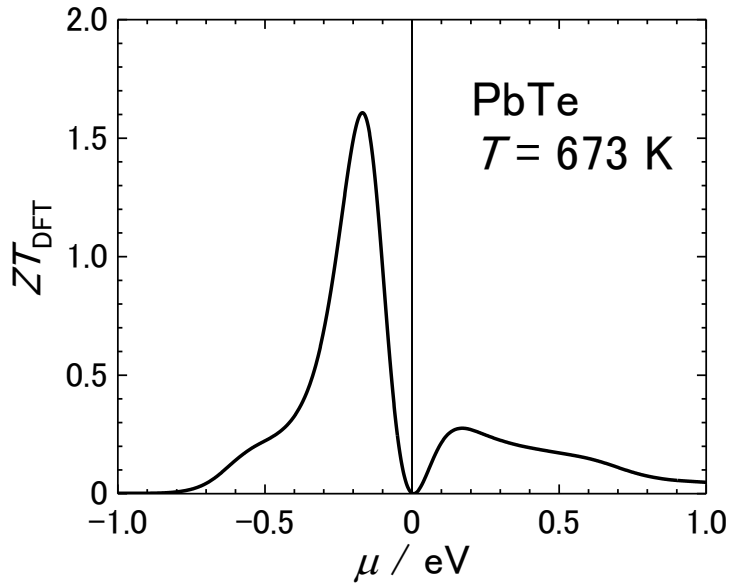


Fig. 74 PbTe の  $ZT$  の  $\mu$  依存性

Figure 75, 76 に  $T = 673$  K における SnSe( $Pnma$ )の  $ZT_{DFT}$  の  $\mu$  依存性を示す. SnSe は低温相 ( $Pnma$ ,  $\sim 800$  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.<sup>[59]</sup>

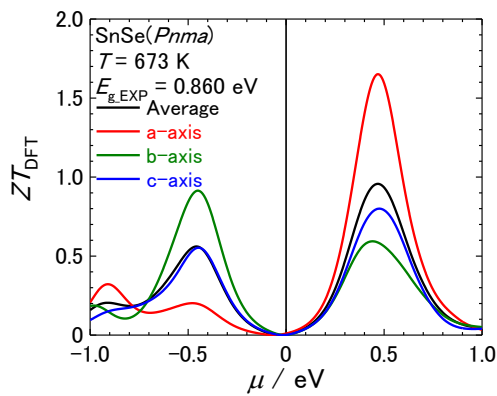


Fig. 75 実験値  $E_g = 0.860$  eV を用いた SnSe( $Pnma$ )の  $ZT_{DFT}$  の  $\mu$  依存性

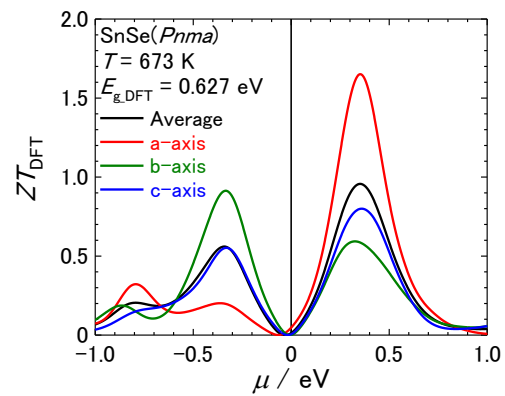


Fig. 76 計算値  $E_g = 0.627$  eV を用いた SnSe( $Pnma$ )の  $ZT_{DFT}$  の  $\mu$  依存性

Figure 77 に  $T = 923 \text{ K}$  における  $\text{SnSe}(Cmcm)$  の  $ZT_{\text{DFT}}$  の  $\mu$  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<sup>[59]</sup>と概ね一致する。

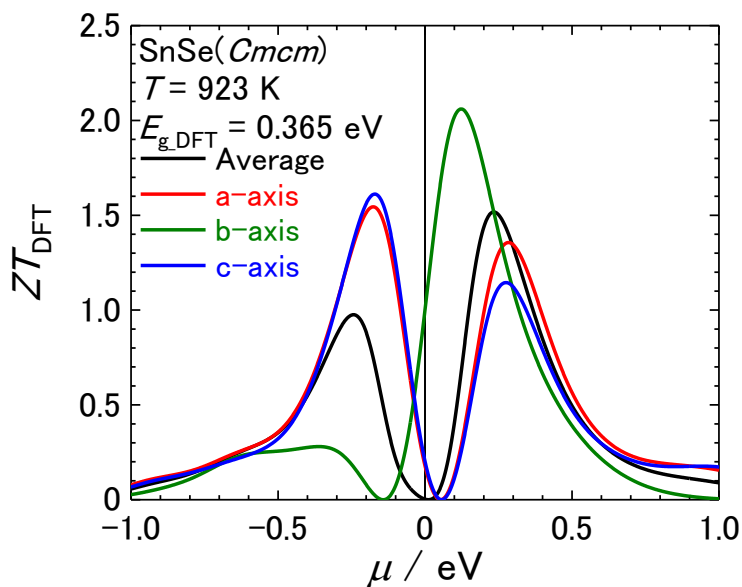


Fig. 77 計算値  $E_g = 0.365 \text{ eV}$  を用いた  $\text{SnSe}(Cmcm)$  の  $ZT_{\text{DFT}}$  の  $\mu$  依存性

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

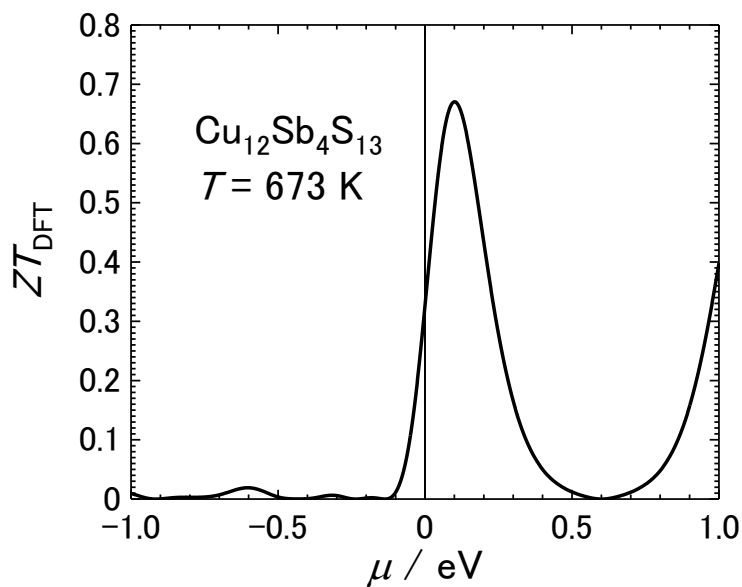


Fig. 78  $T = 673 \text{ K}$  における  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  の  $ZT_{\text{DFT}}$  の  $\mu$  依存性

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  $ZT_{\text{DFT}}$  の  $\mu$  依存性を示す.  $ZT_{\text{DFT}}$  は最大で約 0.8 であり, これは実験値とよく一致する.[8]

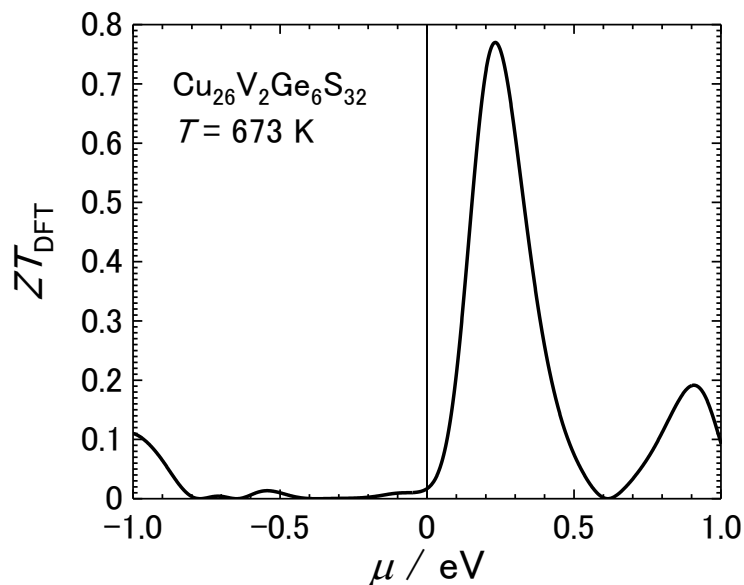


Fig. 79  $T = 673$  K におけるコラーサイト  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$  の  $ZT_{\text{DFT}}$  の  $\mu$  依存性

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  $\text{NiSbS}$ ,  $\text{V}_4\text{GeS}_8$  の  $ZT_{\text{DFT}}$  の  $\mu$  依存性を示す.  $\text{NiSbS}$  は  $\mu$  近傍で  $ZT_{\text{DFT}}$  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  $\text{V}_4\text{GeS}_8$  は  $\mu$  近傍で 0.2-0.25 と比較的高い  $ZT_{\text{DFT}}$  を示し, 実験値と一致しなかった.

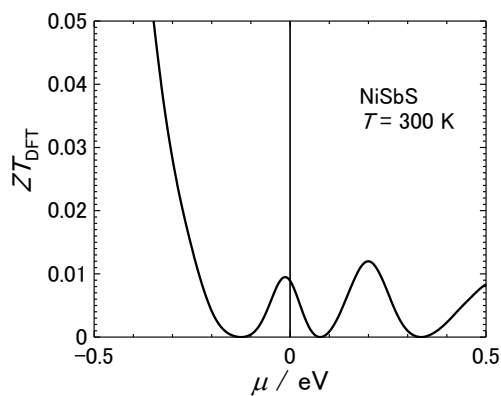


Fig. 80  $\text{NiSbS}$  の  $ZT_{\text{DFT}}$  の  $\mu$  依存性

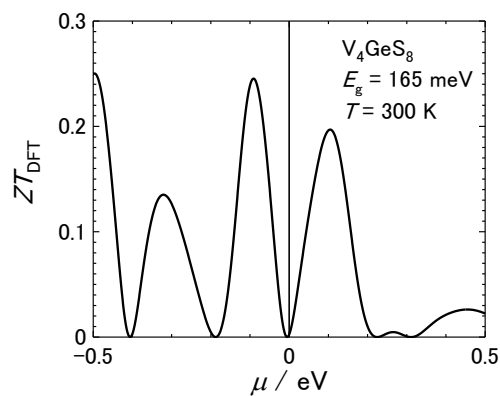


Fig. 81  $\text{V}_4\text{GeS}_8$  の  $ZT_{\text{DFT}}$  の  $\mu$  依存性

評価関数  $ZT_{\text{DFT}}$  は高性能熱電材料  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$ ,  $\text{SnSe}$ ,  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ,  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$  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  $\text{NiSbS}$  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,  $\text{V}_4\text{GeS}_8$ ,  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  のように  $ZT_{\text{DFT}}$  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.  $n_{\text{atom}}$  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  $T=0$  K 基本単位胞の total spin moment である.

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

Table 11 各電子輸送特性の相関関係

Figure 82 に  $\sigma\tau_{el}^{-1}$  の  $S$  の依存性を示す.  $\sigma\tau_{el}^{-1}$  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  $\sigma\tau_{el}^{-1}$  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.

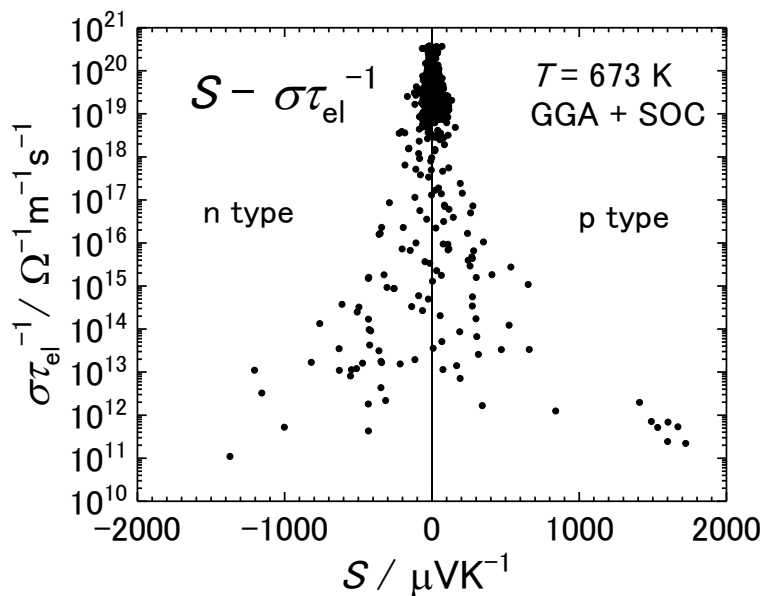


Fig. 82  $\sigma\tau_{el}^{-1}$  の  $S$  の依存性

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

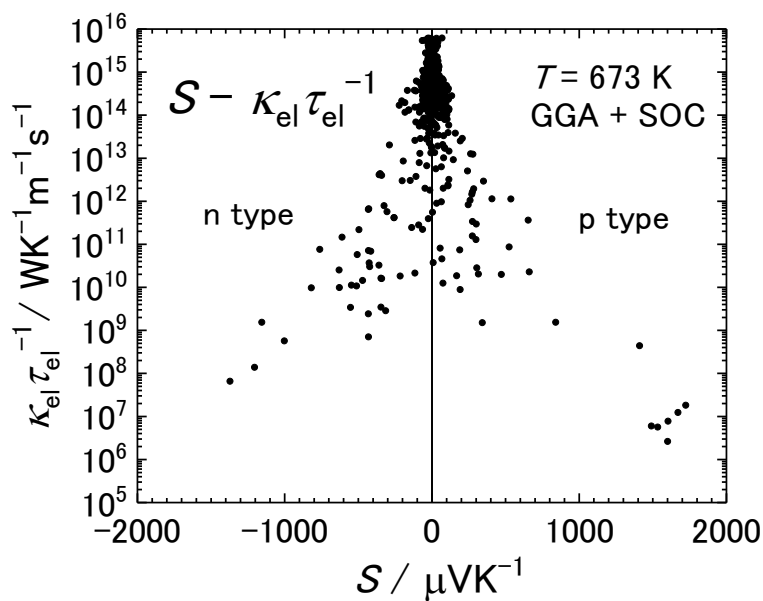


Fig. 83  $\kappa_{el}\tau_{el}^{-1}$  の  $S$  の依存性

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.

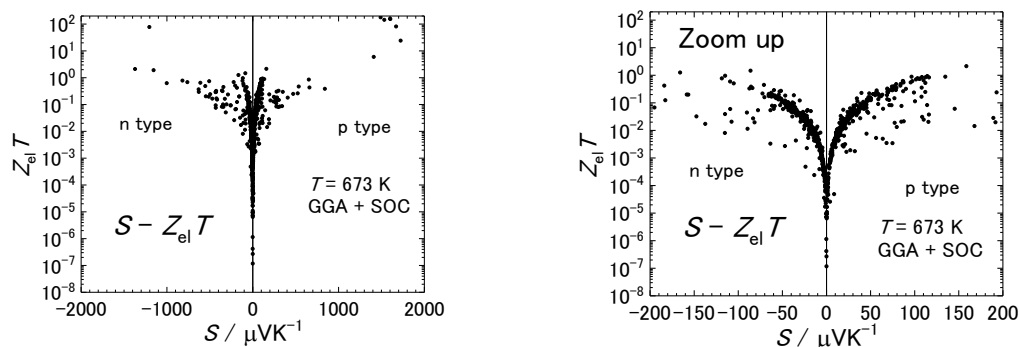


Fig. 84  $Z_{el}T$  の  $S$  依存性

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.

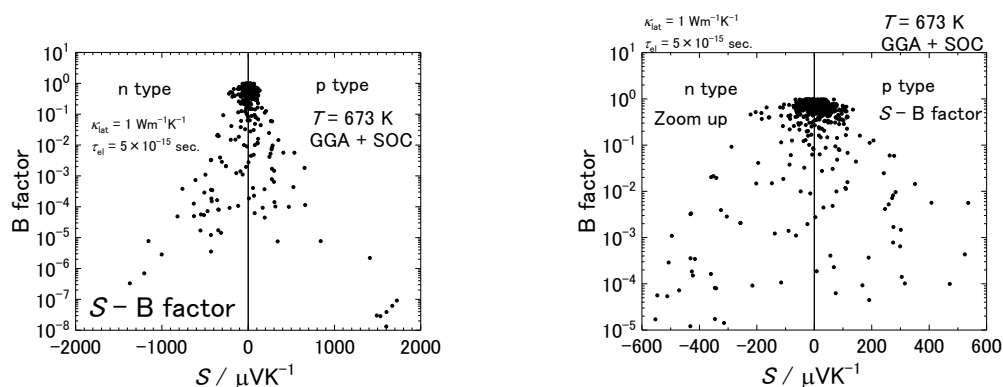


Fig. 85 B factor の  $S$  依存性

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.

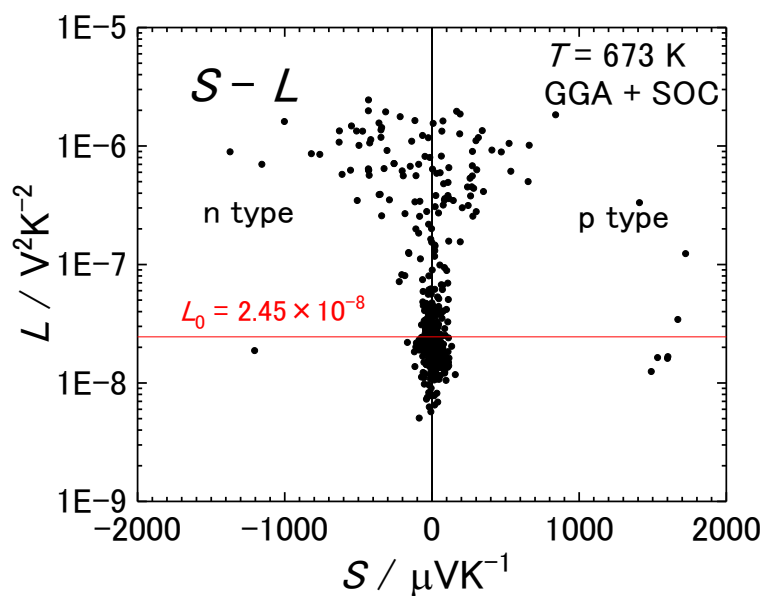


Fig. 86  $L$  の  $S$  依存性

Figure 87 に単位胞あたりの原子数  $n_{\text{atom}}$  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.

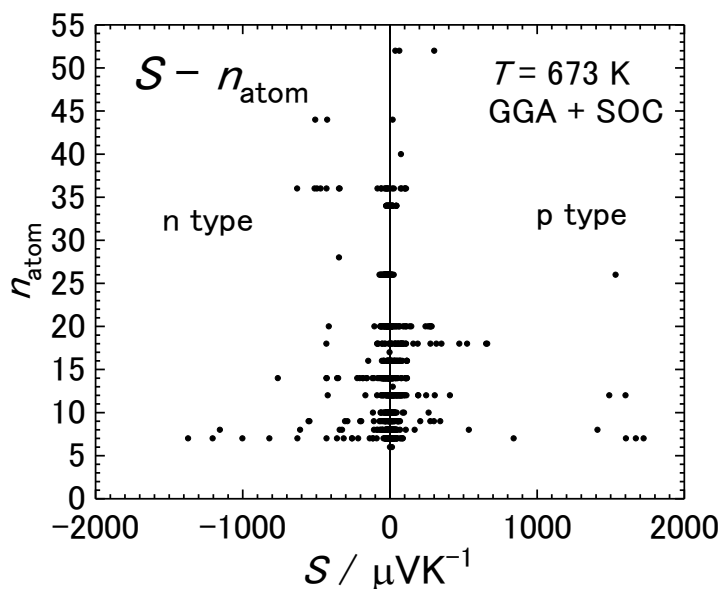


Fig. 87 単位胞あたりの原子数  $n_{\text{atom}}$  に対する  $S$  の依存性



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.

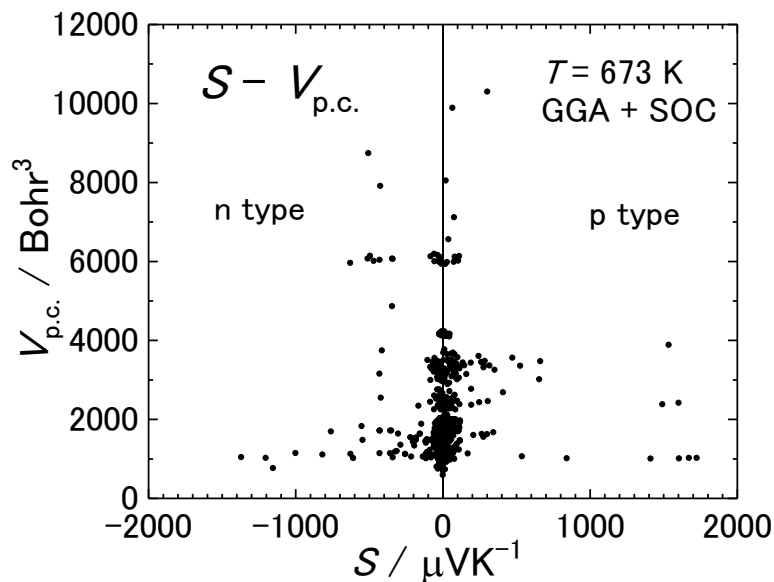


Fig. 88 単位胞の体積  $V_{\text{p.c.}}$  に対する  $S$  の依存性

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.

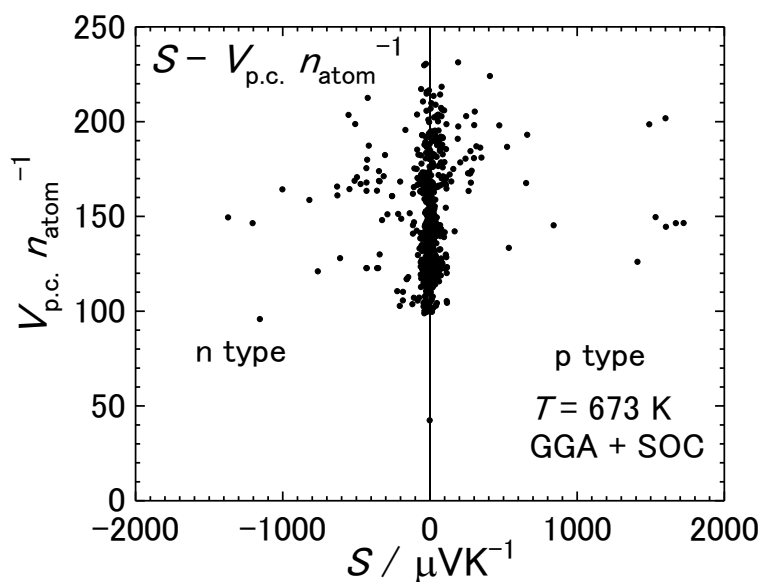


Fig. 89 原子一個当たりが占める体積  $V_{\text{p.c.}} n_{\text{atom}}^{-1}$  の  $S$  の依存性

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。

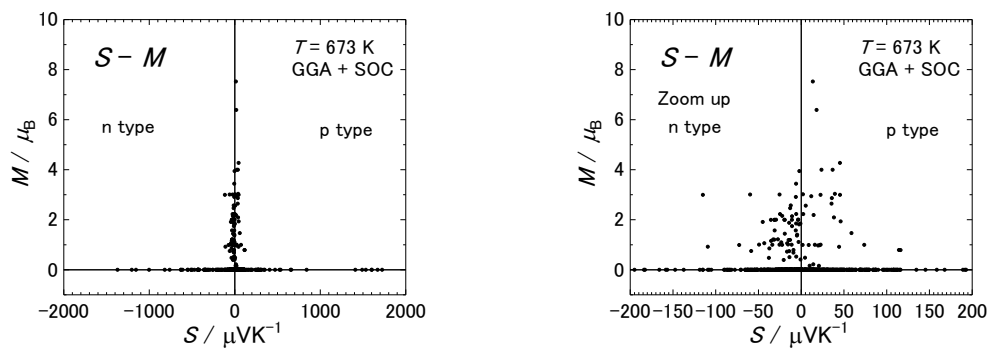


Fig. 90 スピン磁気モーメント  $M$  に対する  $S$  の依存性

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。

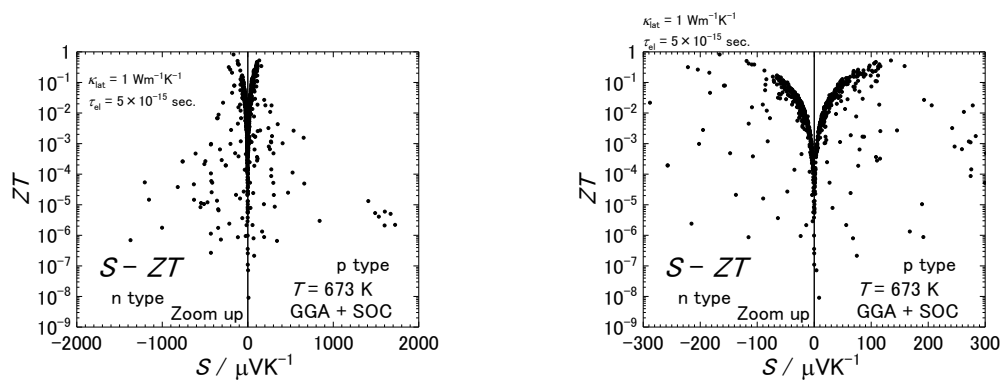


Fig. 91  $ZT$  の  $S$  依存性

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

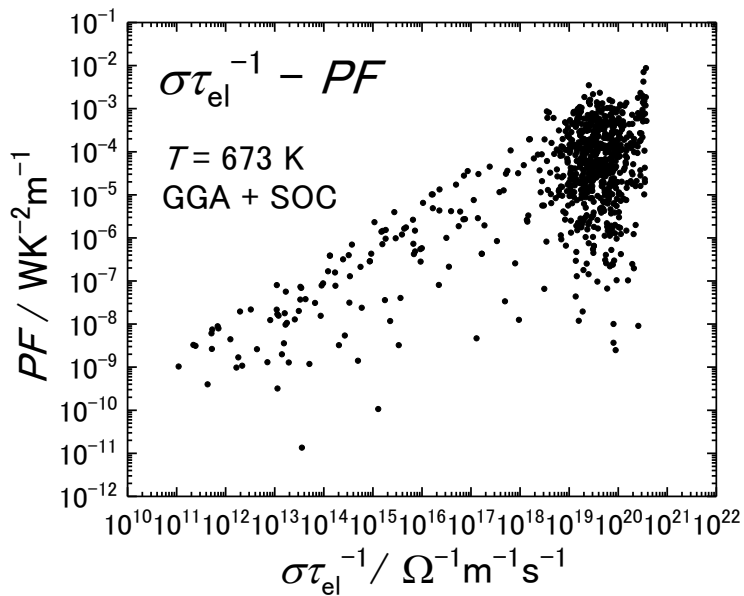


Fig. 92  $PF$  の  $\sigma_{\text{el}}^{-1}$  の依存性

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

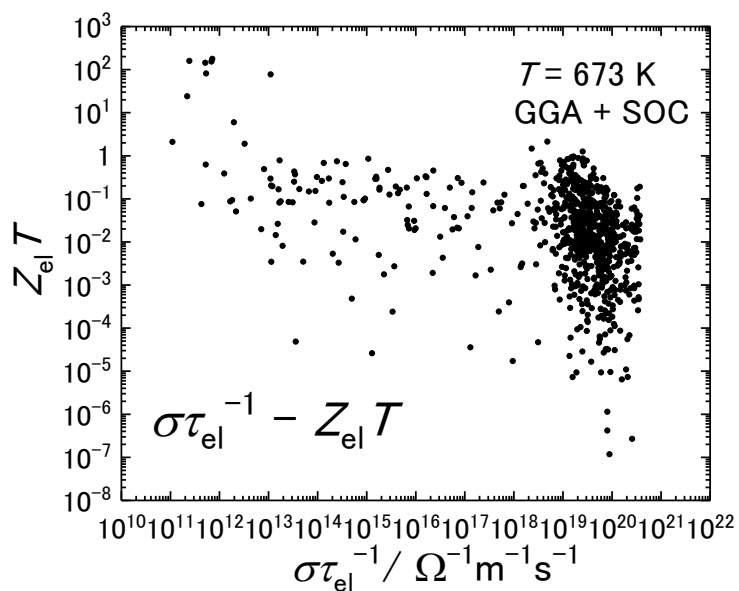


Fig. 93  $Z_{el}T$  の  $\sigma\tau_{el}^{-1}$  の依存性

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.

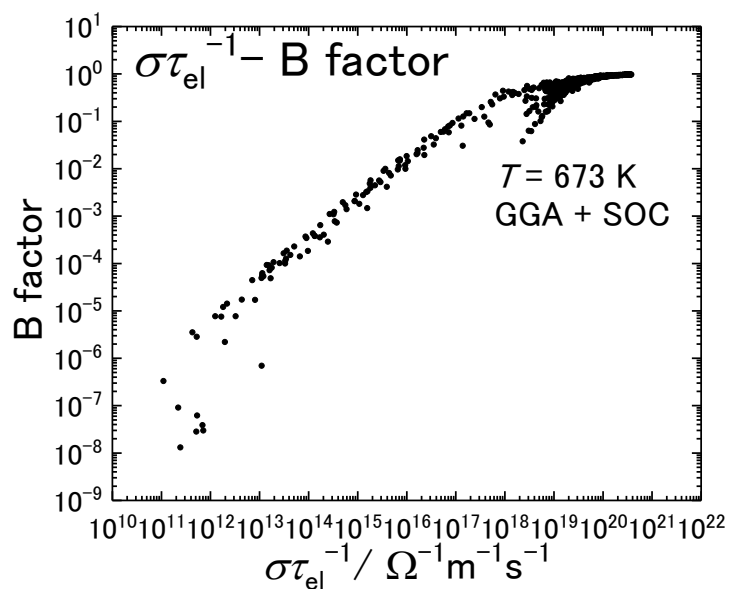


Fig. 94 B factor の  $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$  の依存性

Figure 95 に  $n_{\text{atom}}$  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,  $n_{\text{atom}}$  が大きいものは  $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$  は小さく,  $n_{\text{atom}}$  の増大に伴い  $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$  も増大する.

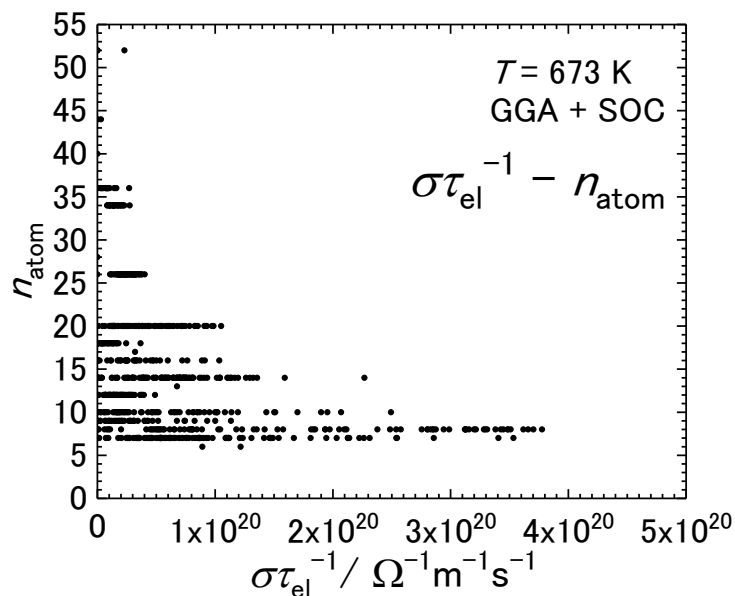


Fig. 95  $n_{\text{atom}}$  の  $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$  の依存性

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.

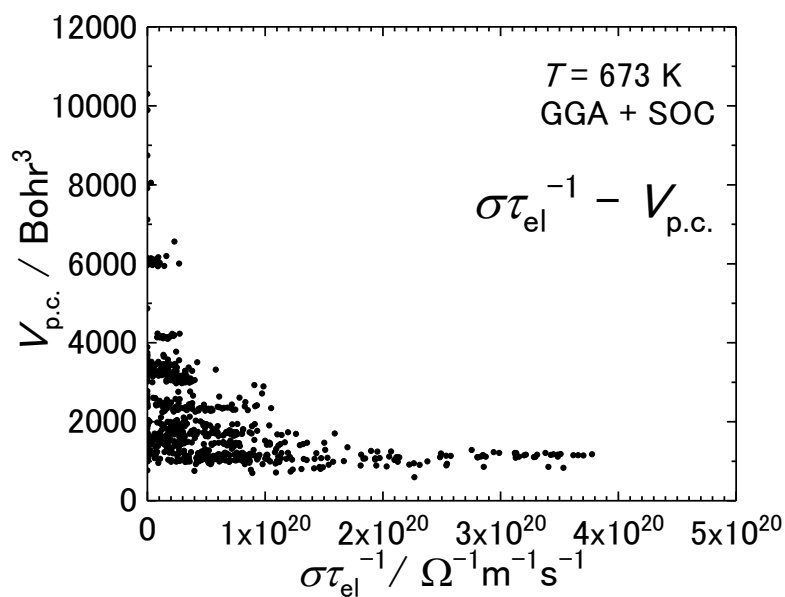


Fig. 96  $V_{\text{p.c.}}$  の  $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$  の依存性

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.

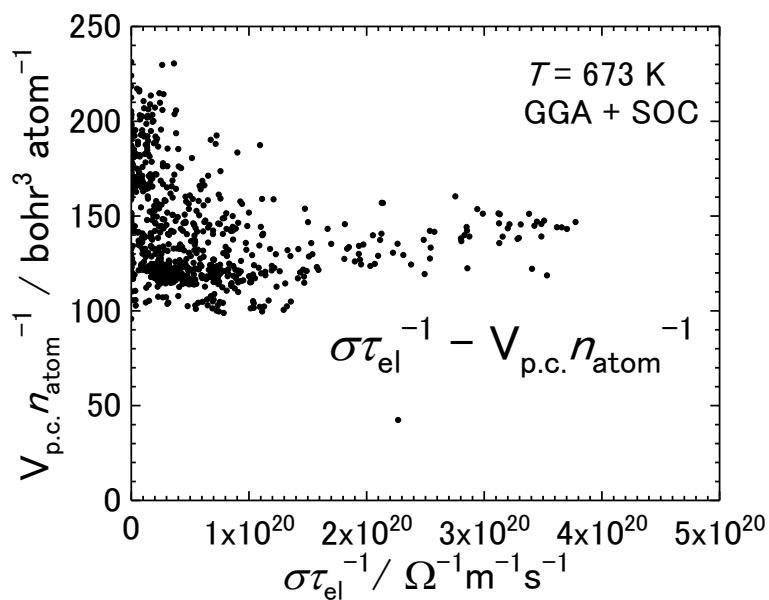


Fig. 97 原子 1 個当たりが占める体積  $V_{\text{p.c.}} n_{\text{atom}}^{-1}$  に対する  $\sigma\tau_{\text{el}}^{-1}$  の依存性

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

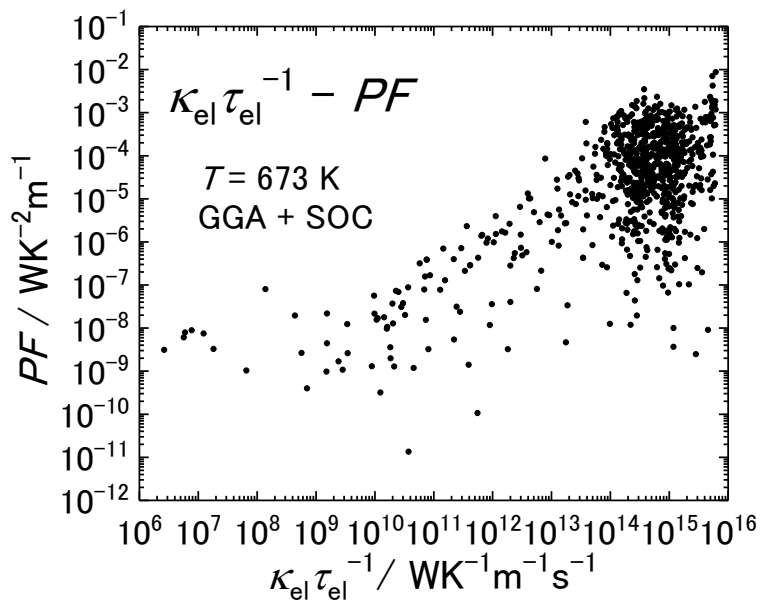


Fig. 98  $PF$  の  $\kappa_{el}\tau_{el}^{-1}$  依存性

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

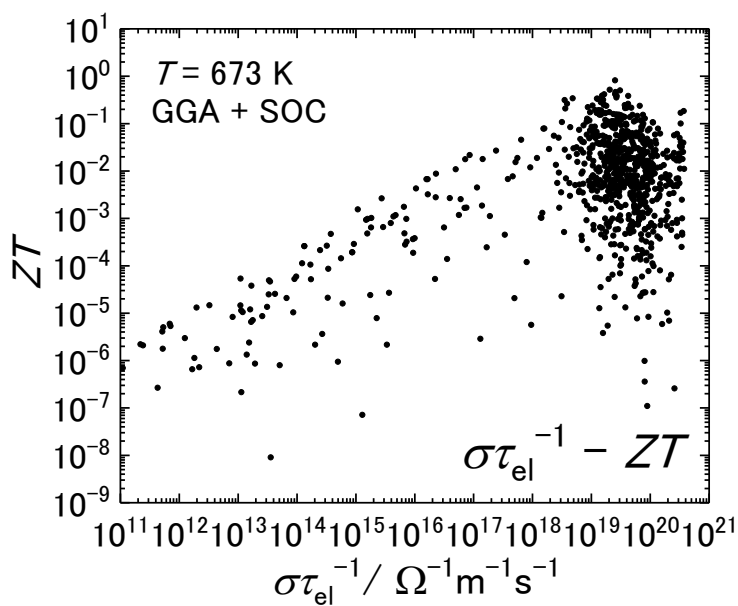


Fig. 99  $ZT$  の  $\sigma\tau_{el}^{-1}$  の依存性



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

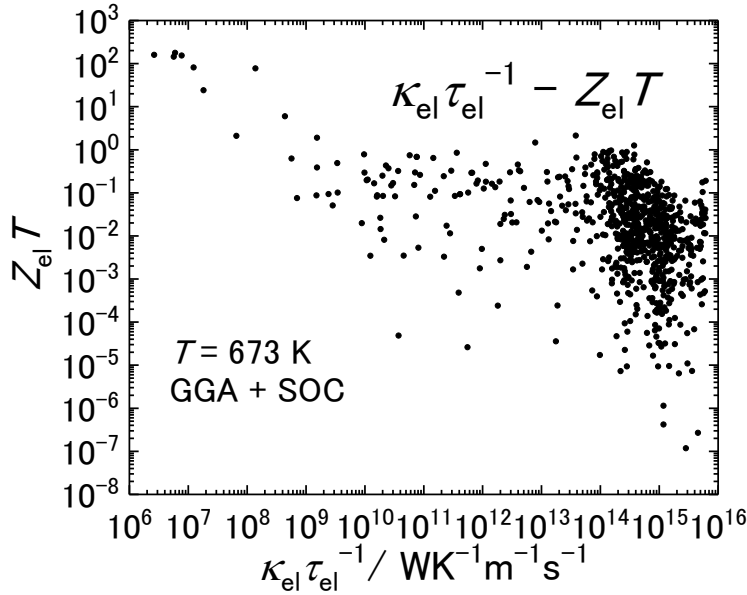


Fig. 100  $Z_{el}T$  の  $\kappa_{el}\tau_{el}^{-1}$  の依存性

Figure 101 に  $n_{atom}$  の  $\kappa_{el}\tau_{el}^{-1}$  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  $\kappa_{el}\tau_{el}^{-1}$  は小さく,  $n_{atom}$  が大きくなるにつれて  $\kappa_{el}\tau_{el}^{-1}$  が増大する傾向を示した.

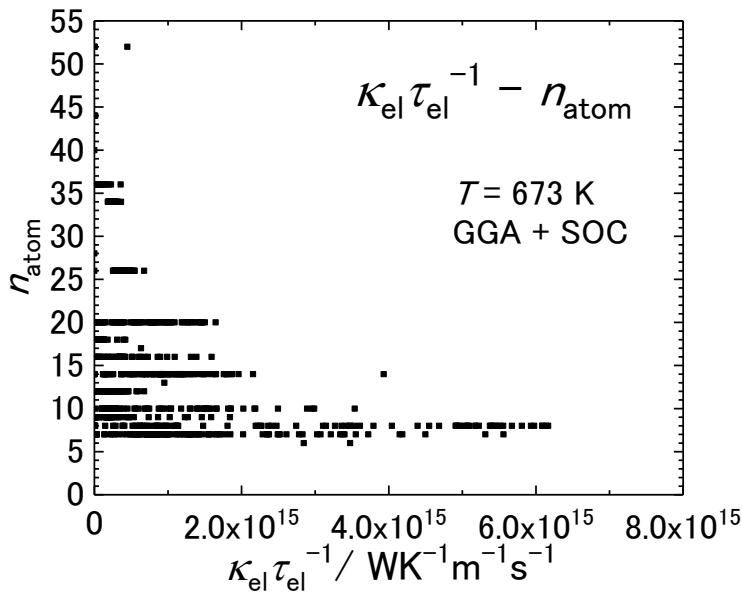


Fig. 101  $n_{atom}$  の  $\kappa_{el}\tau_{el}^{-1}$  の依存性

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

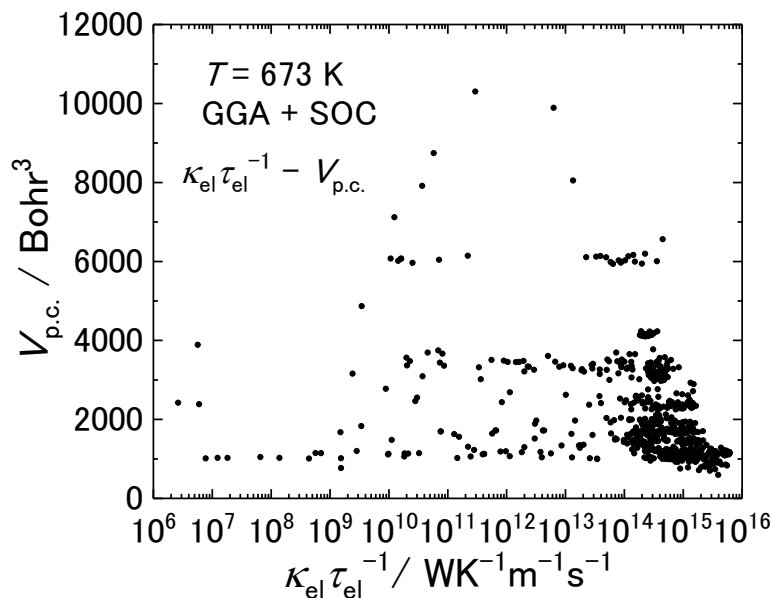


Fig. 102  $V_{p.c.}$  の  $\kappa_{el}\tau_{el}^{-1}$  の依存性

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

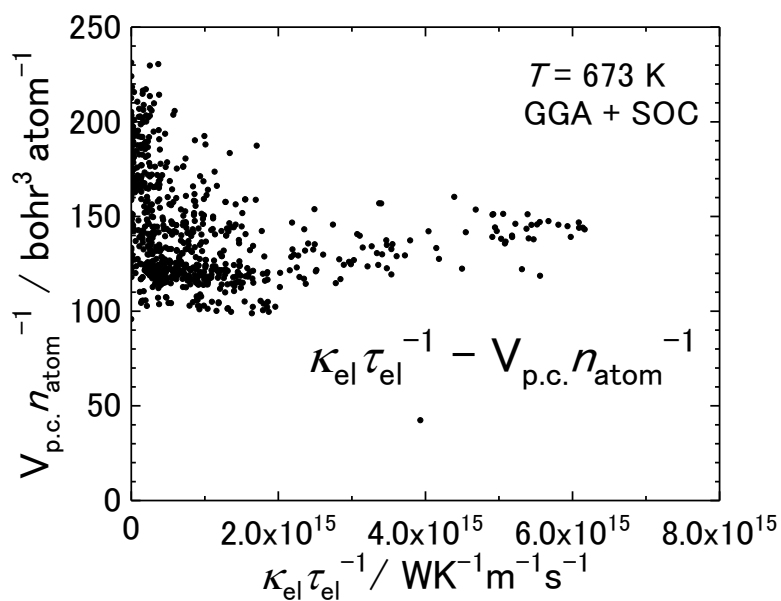


Fig. 103  $V_{p.c.} n_{atom}^{-1}$  に対する  $\kappa_{el}\tau_{el}^{-1}$  の依存性

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.

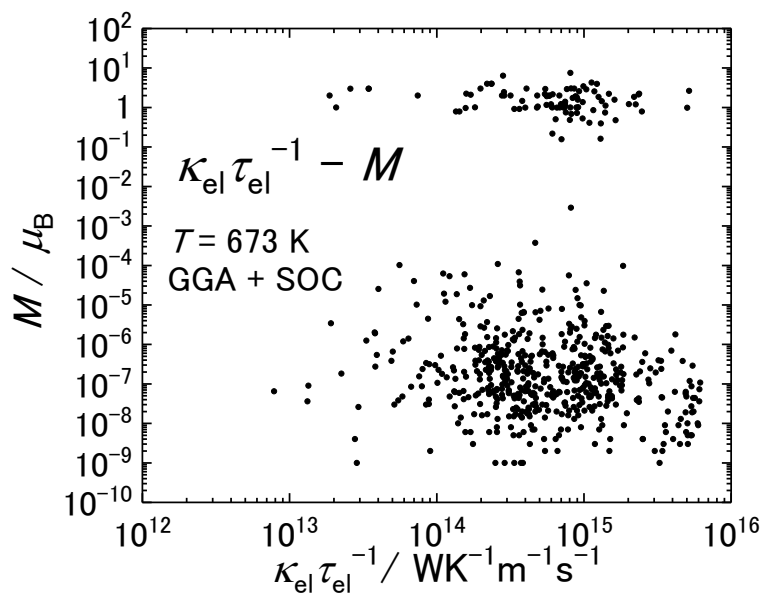


Fig. 104 スピン磁気モーメント  $M$  に対する  $\kappa_{\text{el}}\tau_{\text{el}}^{-1}$  の依存性

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

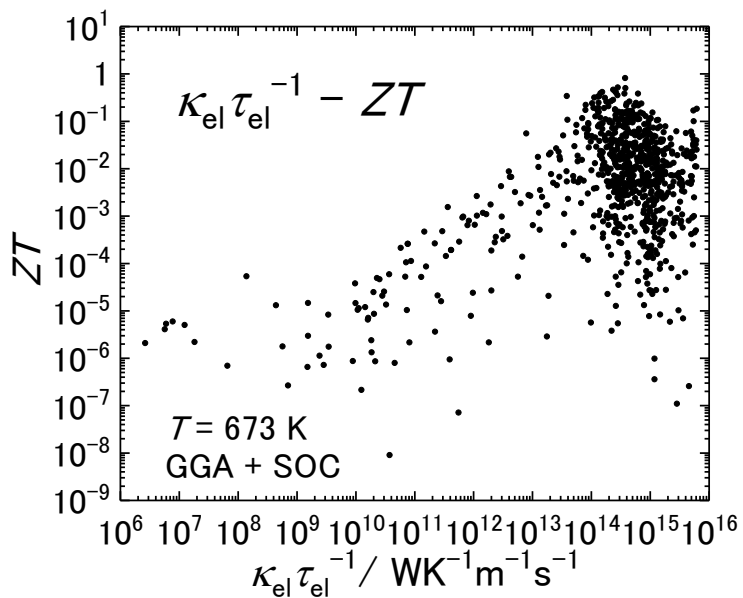


Fig. 105  $ZT$  の  $\kappa_{el}\tau_{el}^{-1}$  の依存性

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。

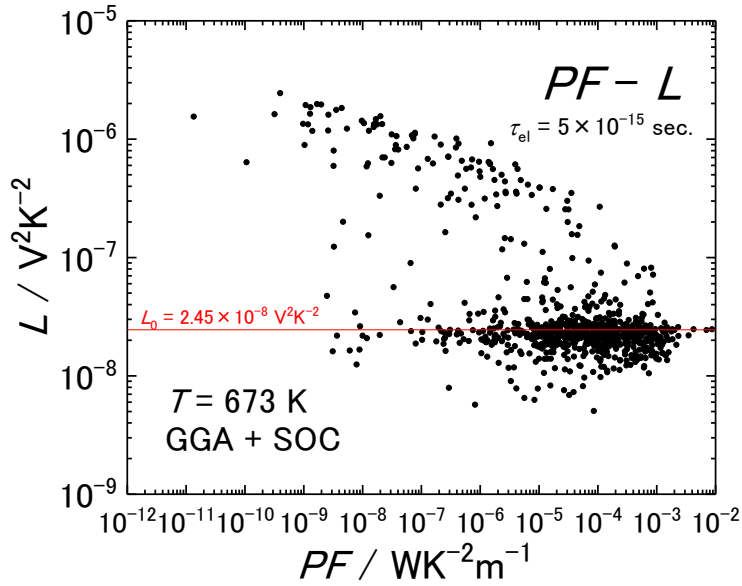


Fig. 106 ローレンツ数  $L$  の  $PF$  依存性

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.

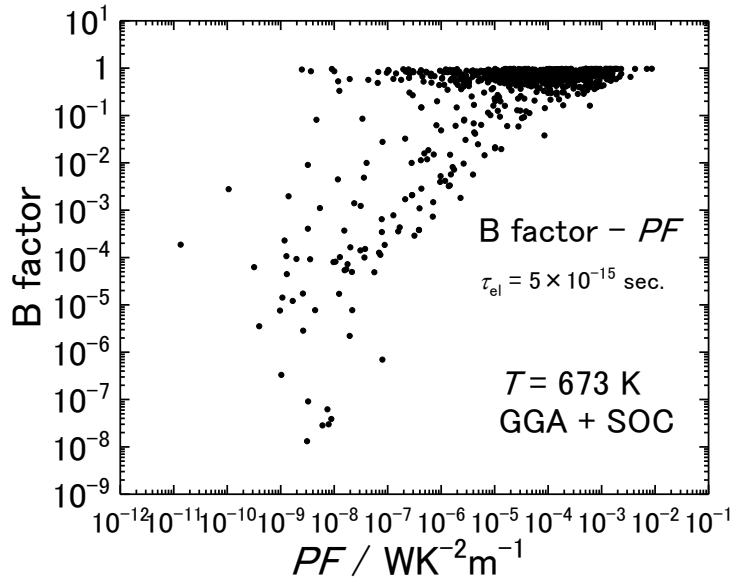


Fig. 107 B factor の  $PF$  依存性

Figure 108 に  $n_{\text{atom}}$  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  $n_{\text{atom}}$  は様々な値を取るが,  $PF$  の増大に伴い  $n_{\text{atom}}$  は減少する傾向を示した.

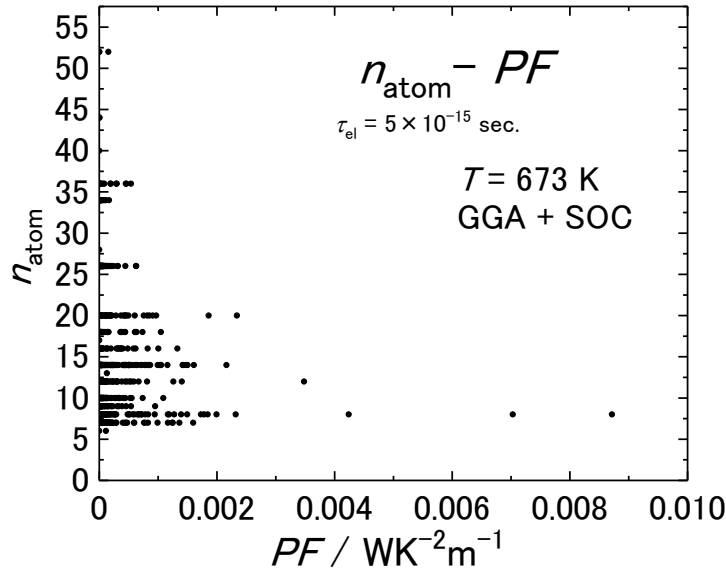


Fig. 108  $n_{\text{atom}}$  に対する  $PF$  の依存性

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.

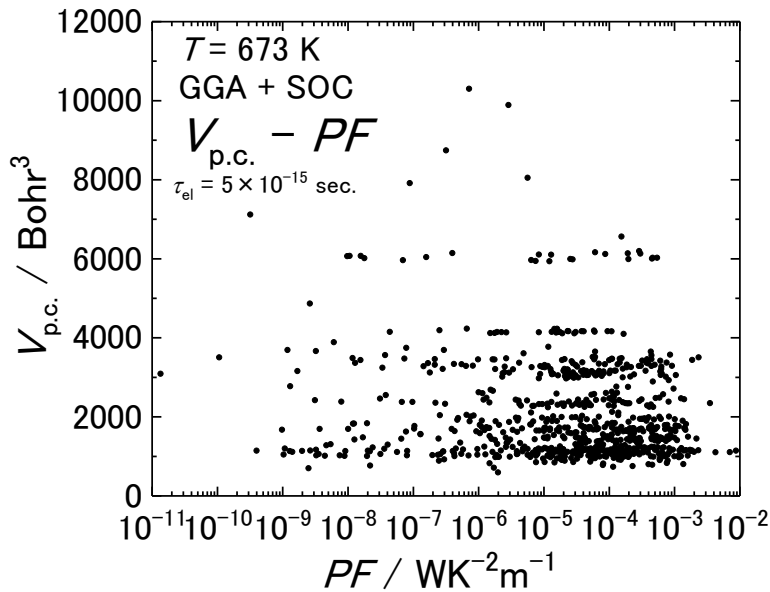


Fig. 109  $V_{\text{p.c.}}$  の  $PF$  依存性

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.

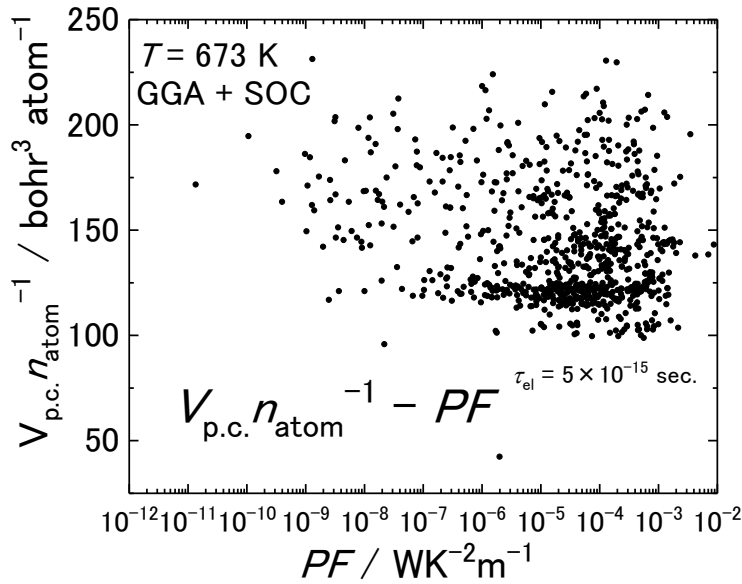


Fig. 110  $V_{\text{p.c.}} n_{\text{atom}}^{-1}$  に対する  $PF$  依存性

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.

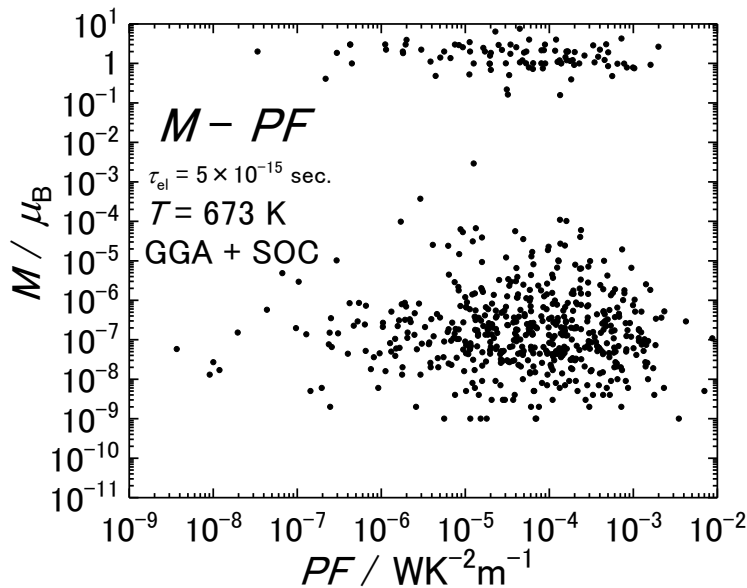


Fig. 111 スピン磁気モーメント  $M$  に対する  $PF$  の依存性



Figure 112 に B factor に対する  $Z_{el}T$  の依存性を示す。両者には明らかな相関がみられた。 $Z_{el}T$  が 1 以下の場合は B factor の最大値はほぼ 1 であるが、 $Z_{el}T$  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  $Z_{el}T$  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。

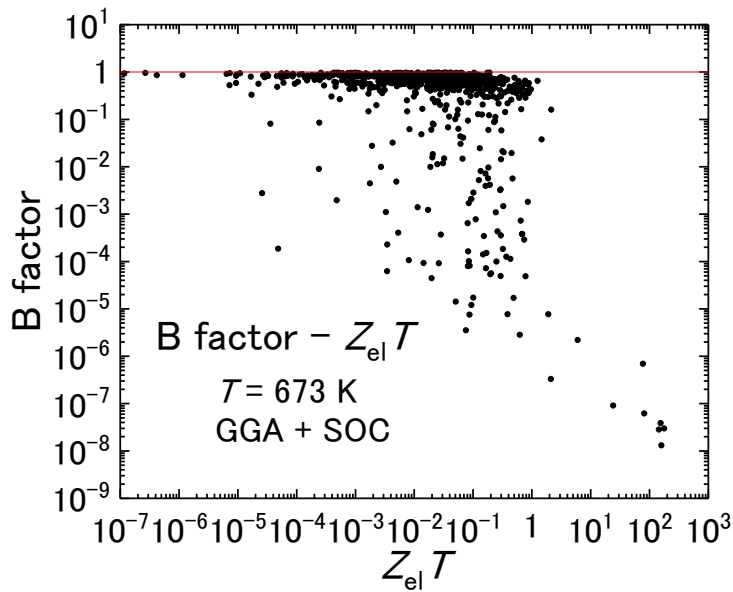


Fig. 112 B factor に対する  $Z_{el}T$  の依存性

Figure 113 に  $L$  に対する  $Z_{el}T$  の依存性を示す. 両者には明らかな相関がみられた.  $Z_{el}T$  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,  $Z_{el}T$  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.

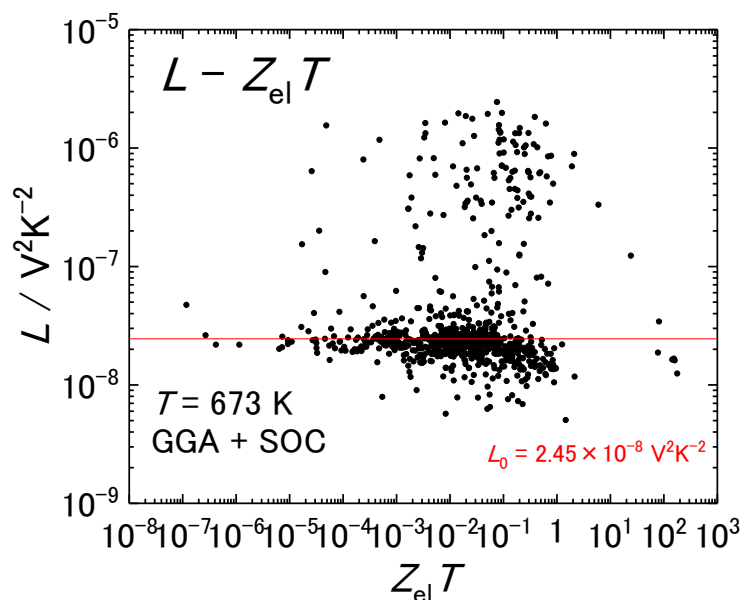


Fig. 113  $L$  に対する  $Z_{el}T$  の依存性

Figure 114 に  $n_{atom}$  に対する  $Z_{el}T$  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  $Z_{el}T$  は様々な値を取るが,  $n_{atom}$  の増大に伴い  $Z_{el}T$  の振れ幅は減少する.

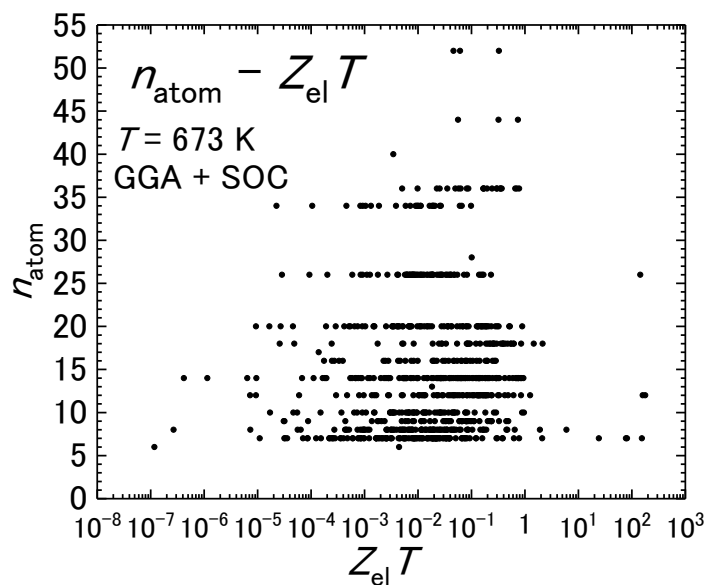


Fig. 114  $n_{atom}$  に対する  $Z_{el}T$  の依存性

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

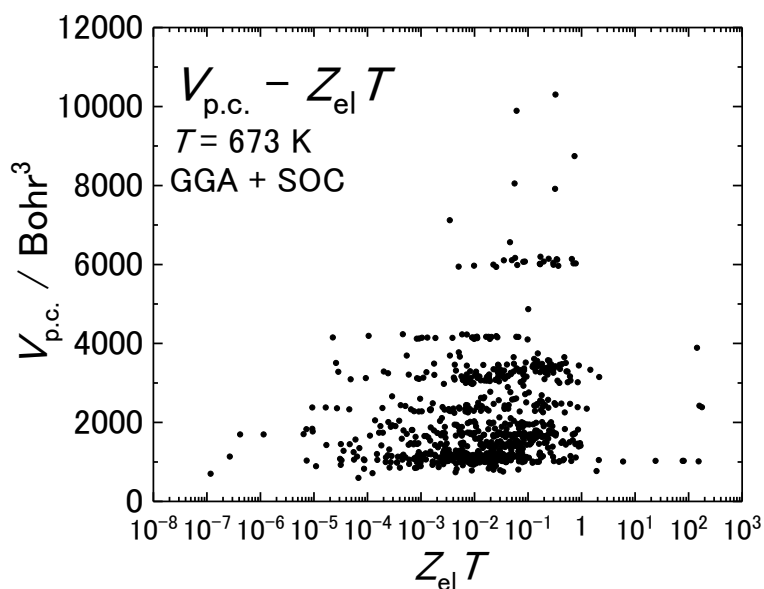


Fig. 115  $V_{p.c.}$  に対する  $Z_{el}T$  の依存性

Figure 116 に  $V_{p.c.} n_{atom}^{-1}$  に対する  $Z_{el}T$  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,  $Z_{el}T$  が最も大きくなる領域では  $V_{p.c.} n_{atom}^{-1}$  は 150 – 200 bohr<sup>3</sup>atom<sup>-1</sup> 程度であった.

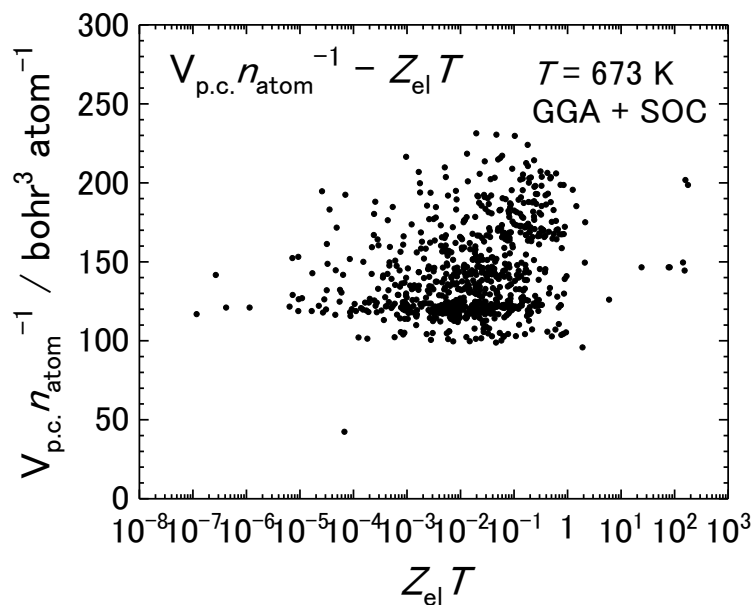


Fig. 116  $V_{p.c.} n_{atom}^{-1}$  に対する  $Z_{el}T$  の依存性

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。

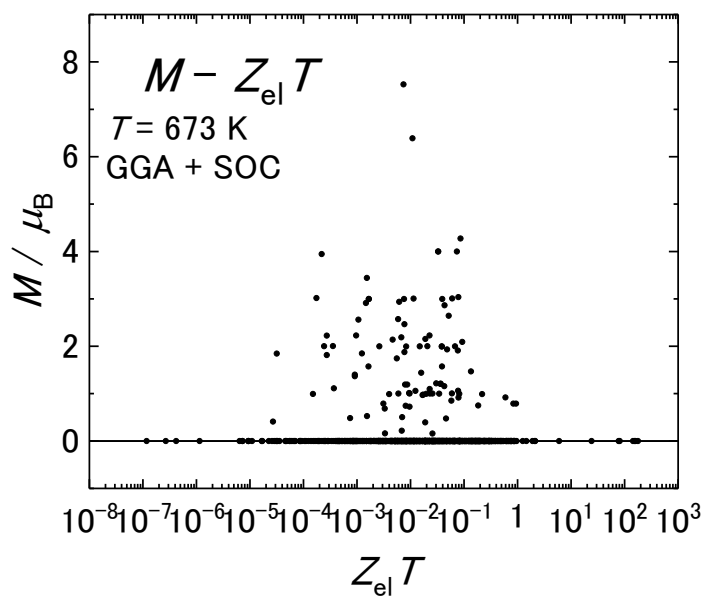


Fig. 117 スピン磁気モーメント  $M$  に対する  $Z_{\text{el}}T$  の依存性

Figure 118 に  $ZT$  に対する  $Z_{el}T$  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  $ZT \propto Z_{el}T$  の領域でこれは B factor  $\sim 1$  の領域である. この関係より  $ZT$  が大きいためには  $Z_{el}T$  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.

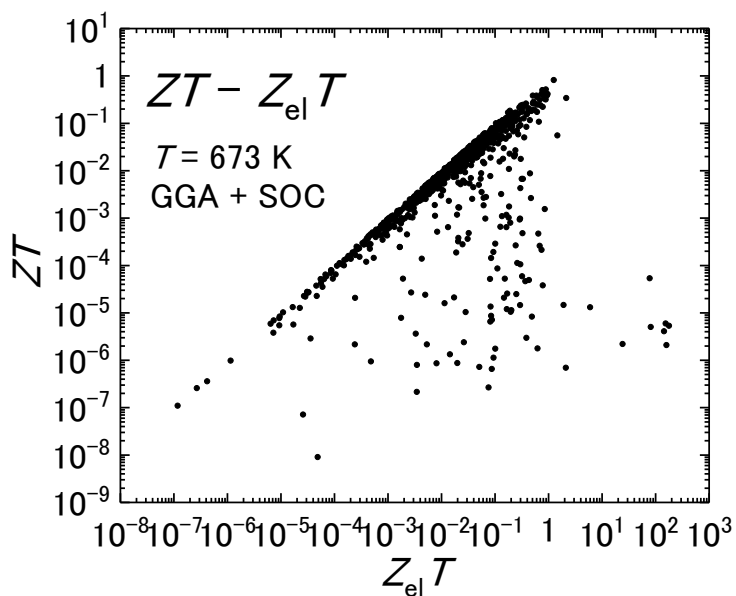


Fig. 118  $ZT$  に対する  $Z_{el}T$  の依存性

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。

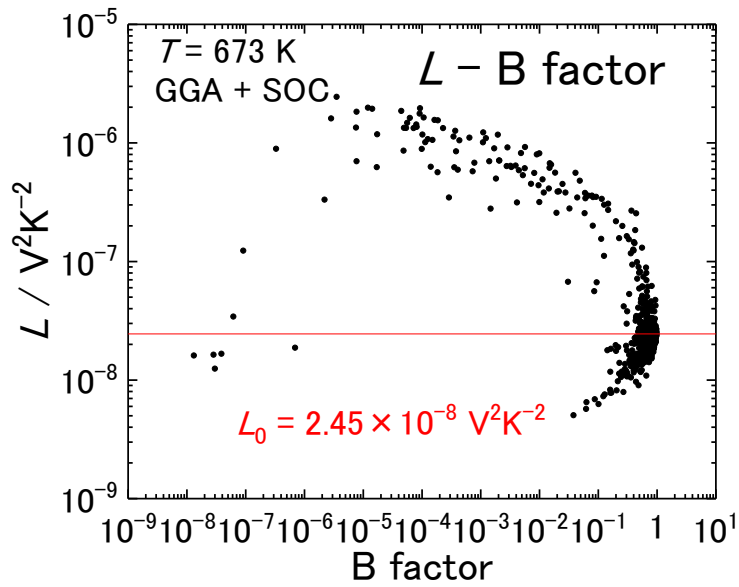


Fig. 119  $L$  に対する B factor の依存性

Figure 120 に  $n_{\text{atom}}$  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.

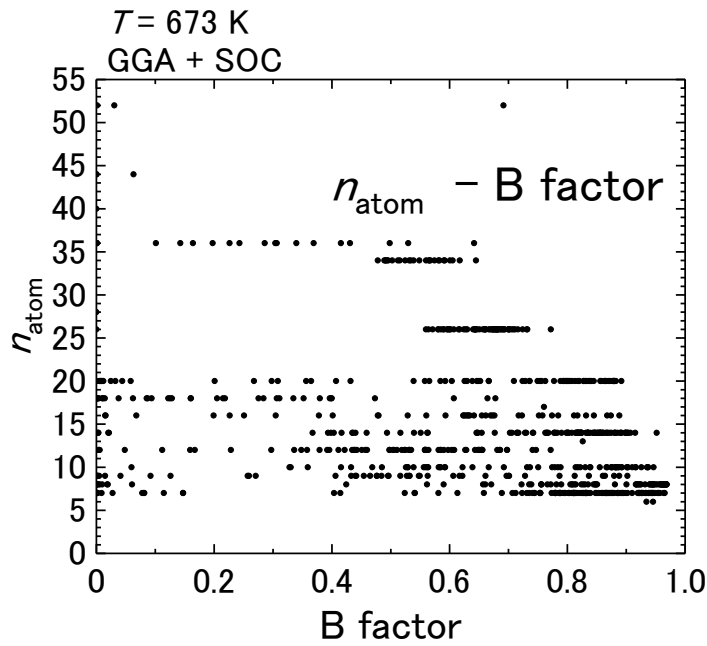


Fig. 120  $n_{\text{atom}}$  にたいする B factor の依存性

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.

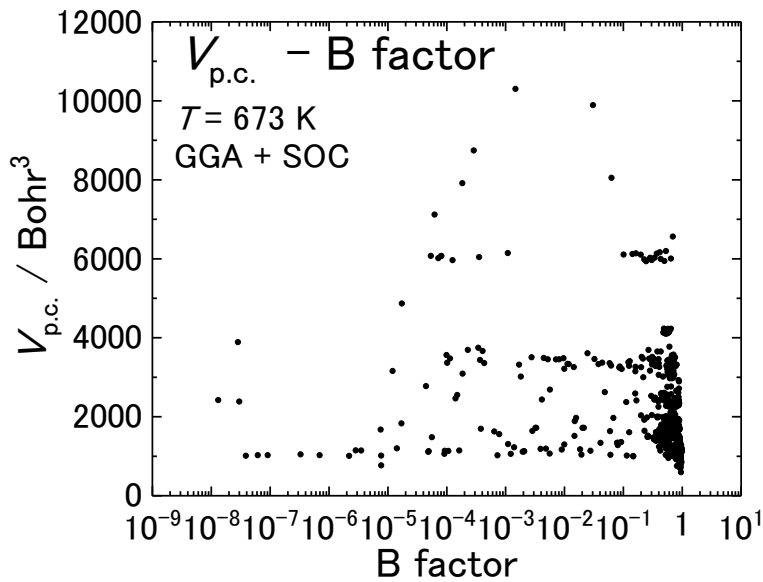


Fig. 121  $V_{\text{p.c.}}$  に対する B factor の依存性

Figure 122 に  $V_{p.c.} n_{atom}^{-1}$  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.  $V_{p.c.} n_{atom}^{-1}$  が  $100 - 150 \text{ bohr}^3 \text{ atom}^{-1}$  で B factor が最も大きくなる.

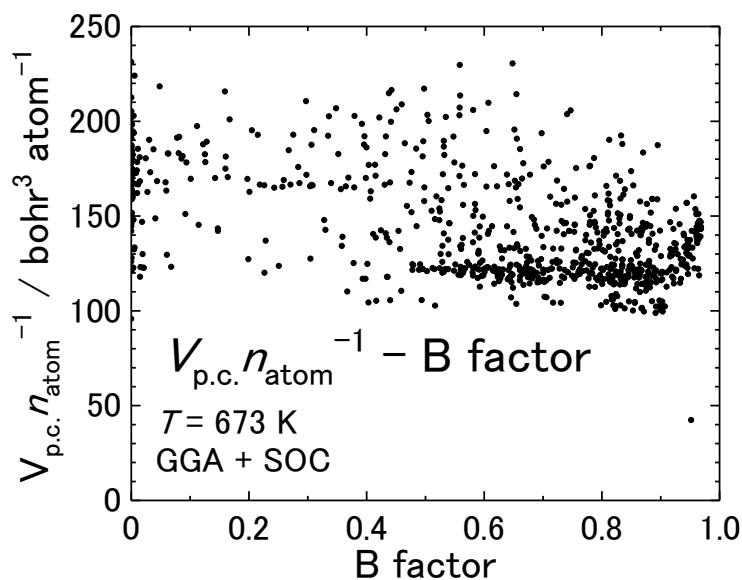


Fig. 122  $V_{p.c.} n_{atom}^{-1}$  に対する B factor 依存性

Figure 123 にスピンの磁気モーメント  $M$  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.

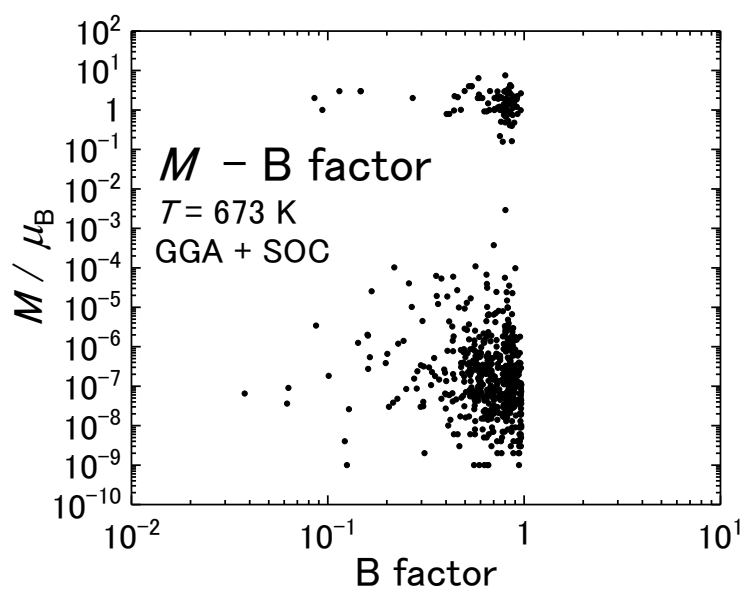


Fig. 123 スピンの磁気モーメント  $M$  に対する B factor 依存性



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。

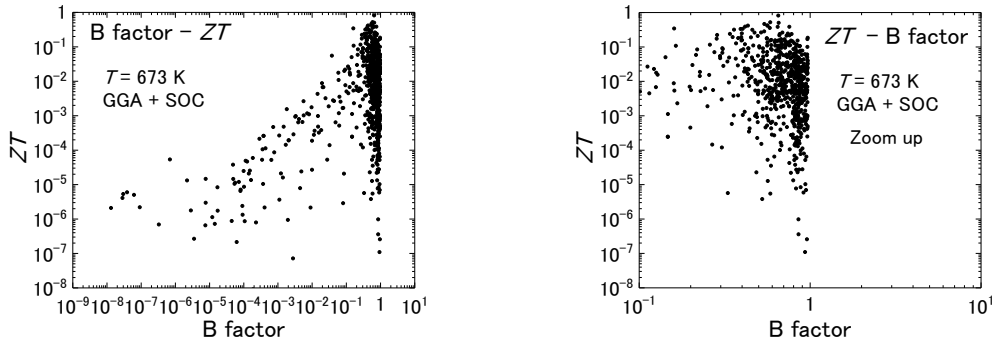


Fig. 124  $ZT$  の B factor 依存性

Figure 125 に  $n_{\text{atom}}$  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。

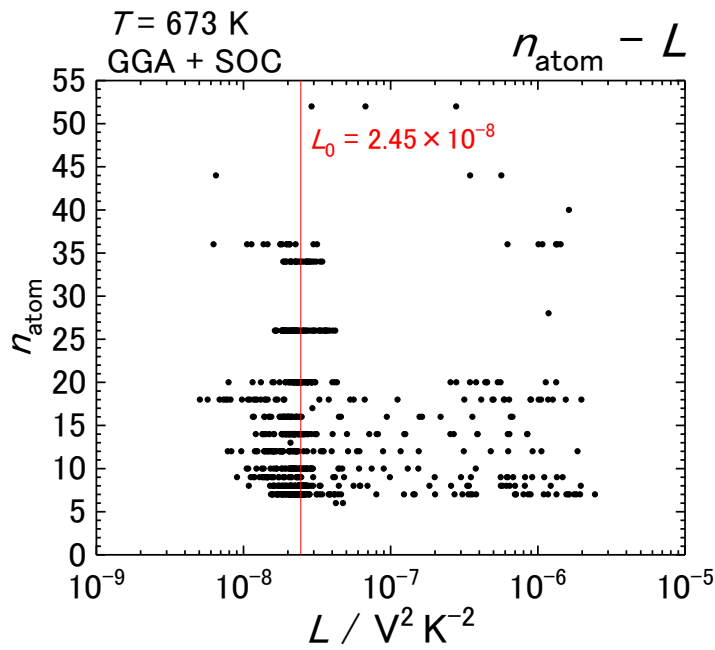


Fig. 125  $n_{\text{atom}}$  のローレンツ数  $L$  の依存性

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.

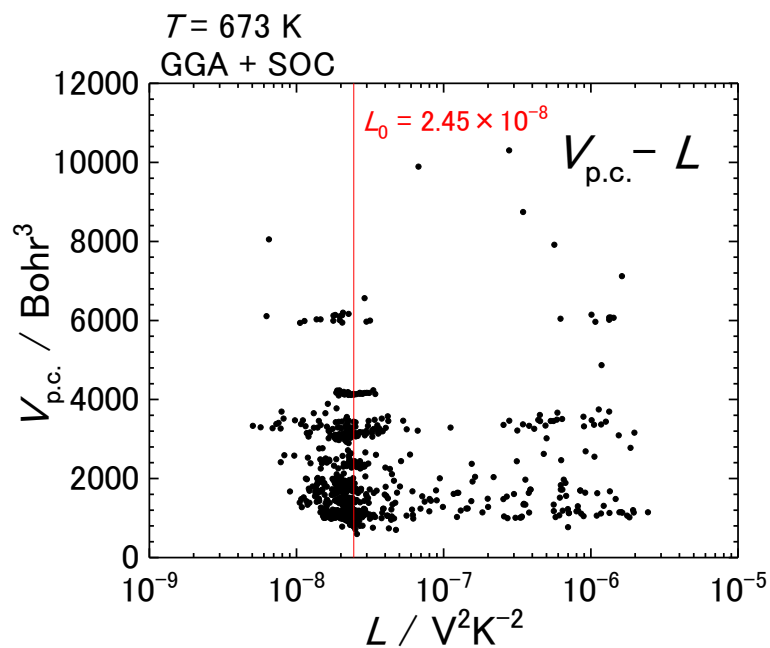


Fig. 126  $V_{\text{p.c.}}$  の  $L$  依存性

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.

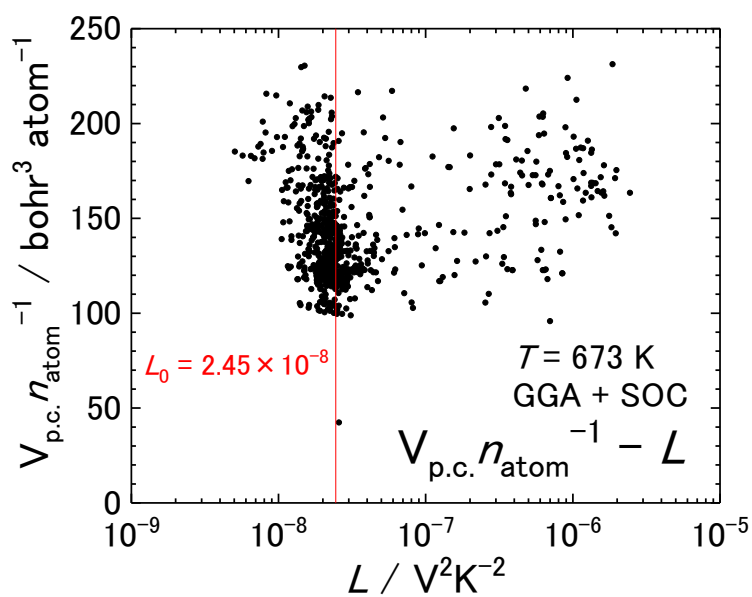


Fig. 127  $V_{\text{p.c.}} n_{\text{atom}}^{-1}$  に対する  $L$  依存性

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。

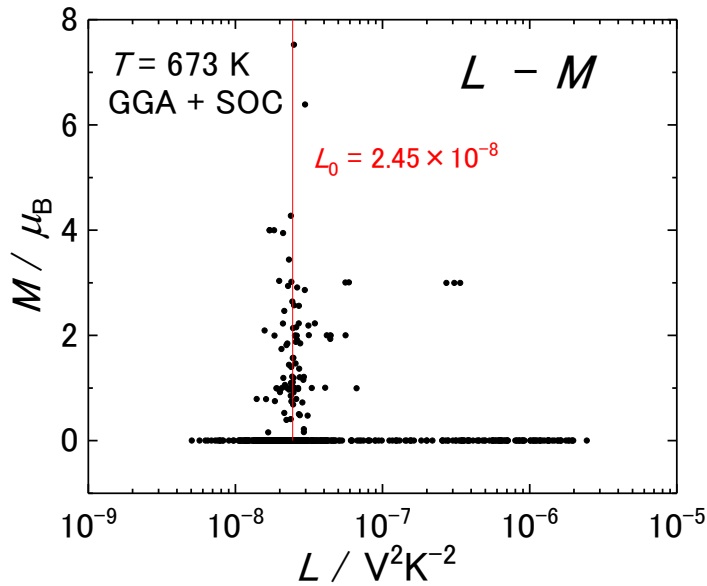


Fig. 128 スピン磁気モーメント  $M$  の  $L$  依存性

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。

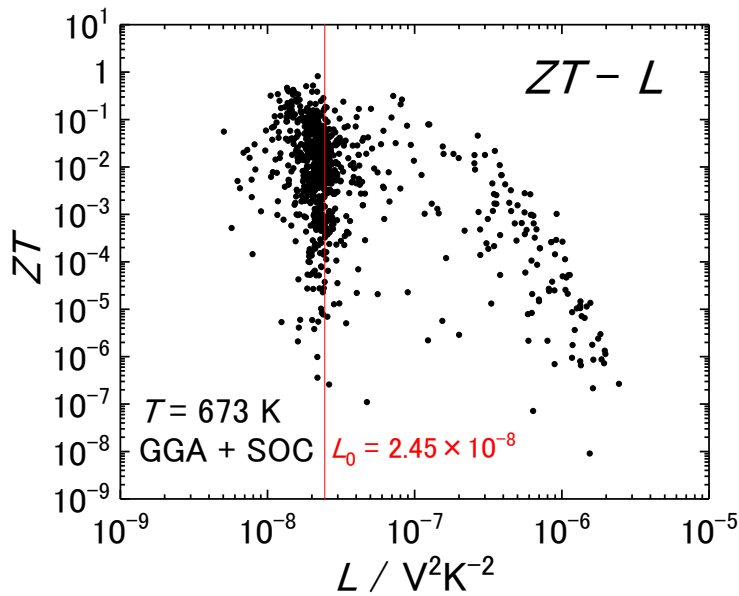


Fig. 129  $ZT$  の  $L$  依存性

Figure 130 に  $ZT$  の  $n_{\text{atom}}$  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,  $n_{\text{atom}}$  の増大に伴い  $ZT$  は減少する傾向を示した.

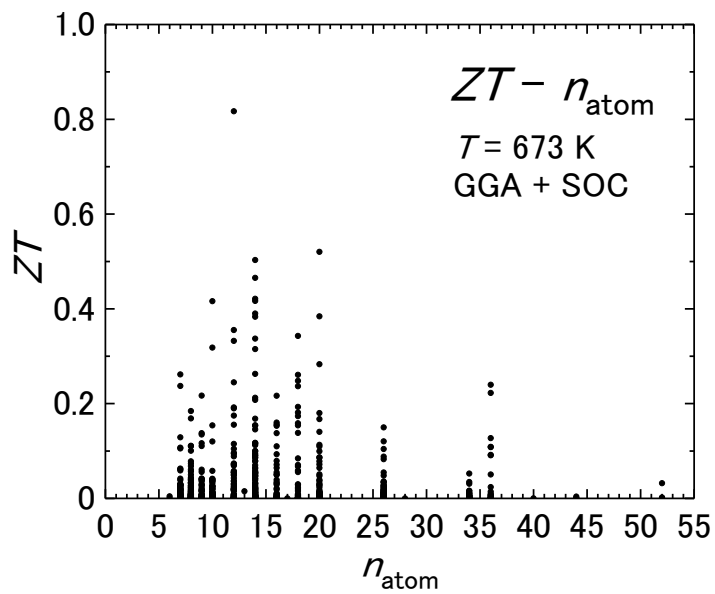


Fig. 130  $ZT$  の  $n_{\text{atom}}$  依存性

Figure 131 に  $ZT$  に対する  $V_{p.c.}$  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  $V_{p.c.} \sim 2000 - 3000 \text{ bohr}^3$  の領域である.  $V_{p.c.}$  が  $3000 \text{ bohr}^3$  より大きな領域では  $ZT$  の取りうる値の振れ幅は減少し,  $V_{p.c.}$  が最大となる領域では  $ZT \sim 10^{-4}$  オーダーと小さい.

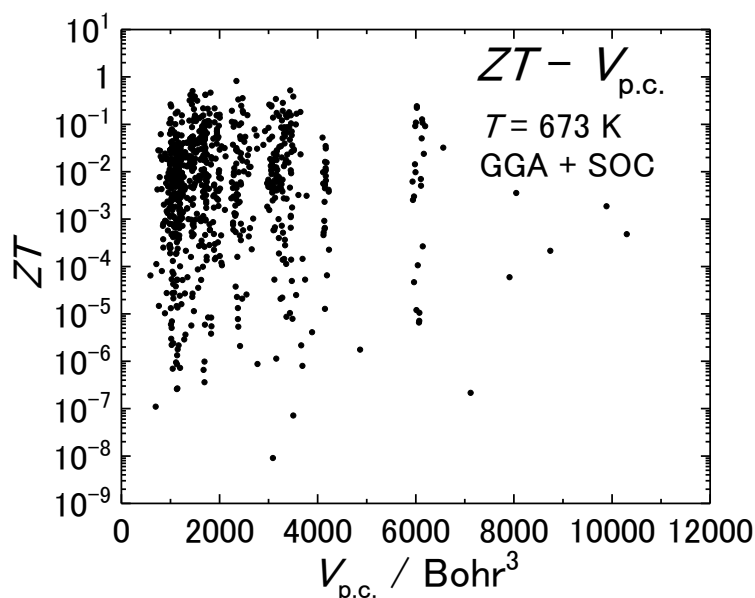


Fig. 131  $ZT$  に対する  $V_{p.c.}$  の依存性

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

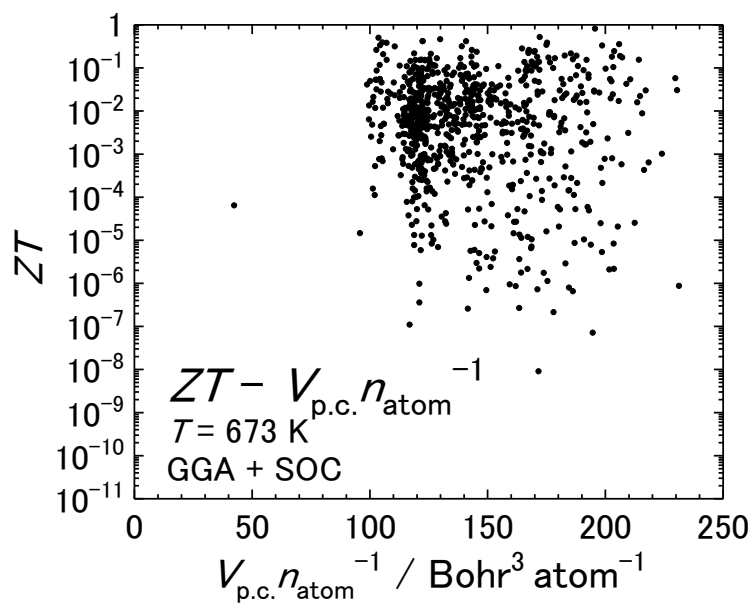


Fig. 132  $ZT$  に対する  $V_{p.c.} n_{atom}^{-1}$  の依存性

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、単格格子の体積  $V_{\text{p.c.}}$  は  $3000 \text{ bohr}^3$  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  $ZT_{\text{DFT}}$  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  $\text{Al}_5\text{CuS}_8$  の結晶構造<sup>[60]</sup>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。

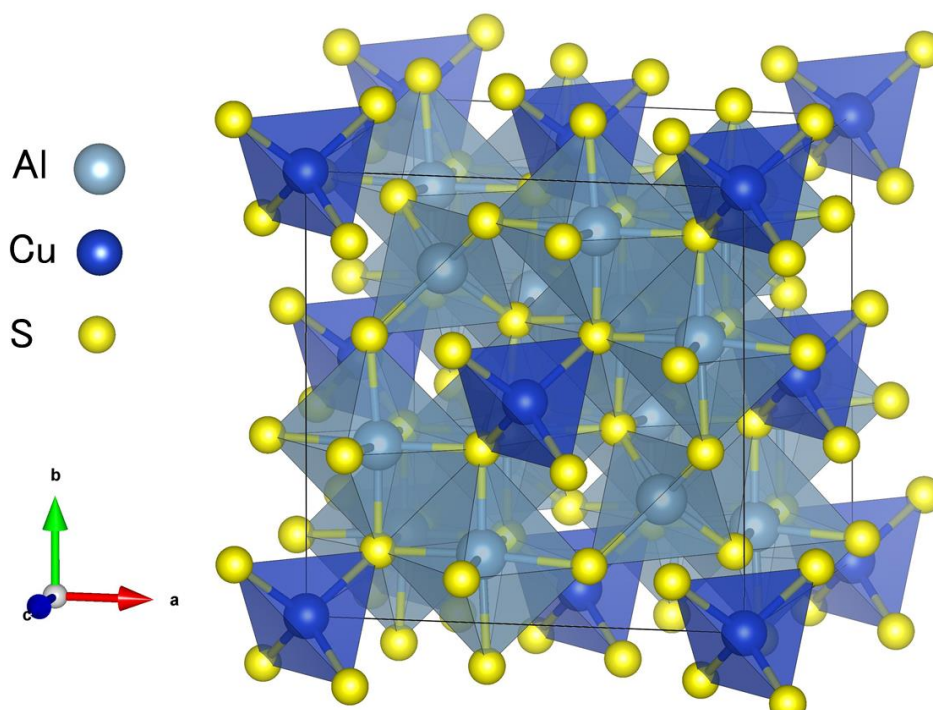


Fig. 133  $\text{Al}_5\text{CuS}_8$  の結晶構造

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  $\mu$  が価電子帯上端までシフトする。

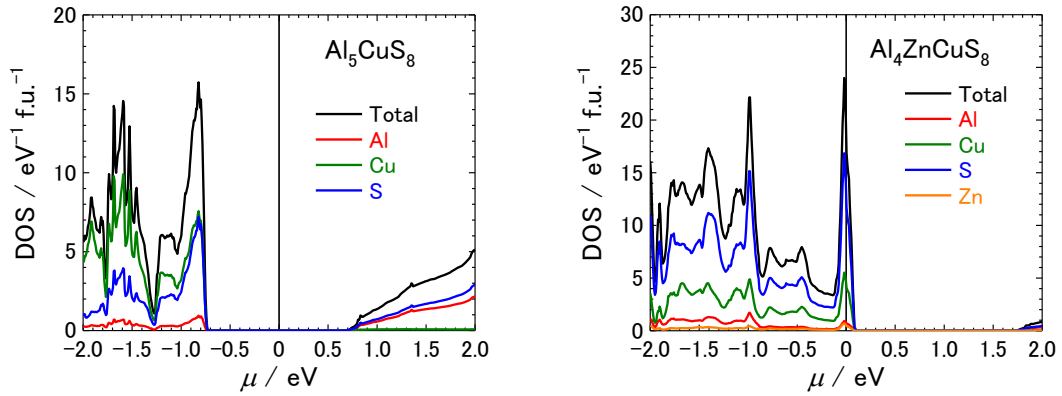


Fig. 134  $\text{Al}_{5-x}\text{Zn}_x\text{CuS}_8$  ( $x = 0, 1$ ) の DOS と構成元素 Al, Zn, Cu, S のそれぞれの PDOS

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

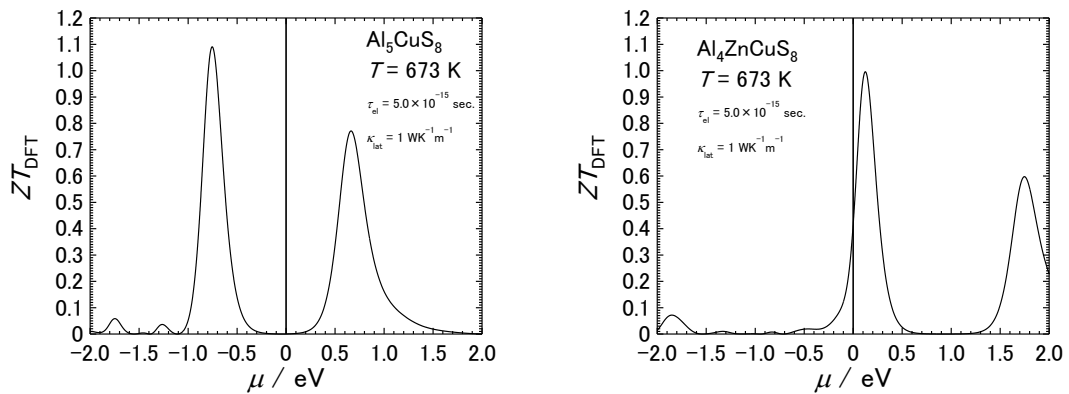


Fig. 135  $\text{Al}_{5-x}\text{Zn}_x\text{CuS}_8$  ( $x = 0, 1$ ) の  $ZT_{\text{DFT}}$  の  $\mu$  依存性



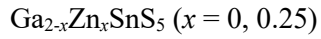


Figure 136 に  $\text{Ga}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$  の結晶構造<sup>[61]</sup>を示す. 晶系は orthorhombic で空間群は  $Pna21$  である.

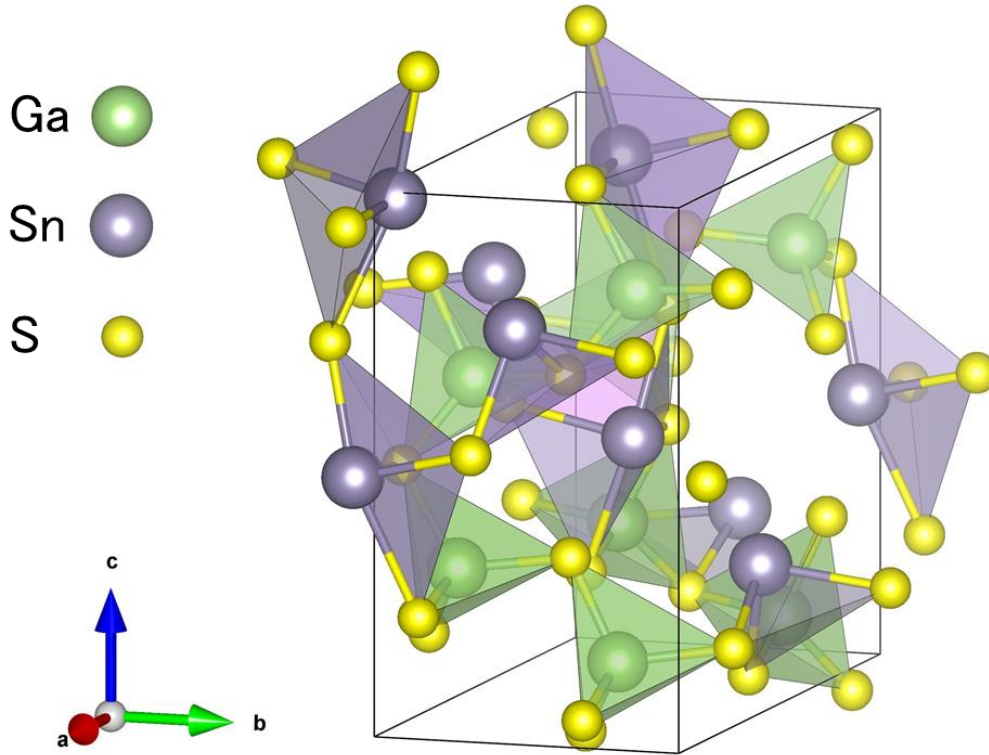


Fig. 136  $\text{Ga}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$  の結晶構造

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  $\mu$  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  $\mu$  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.

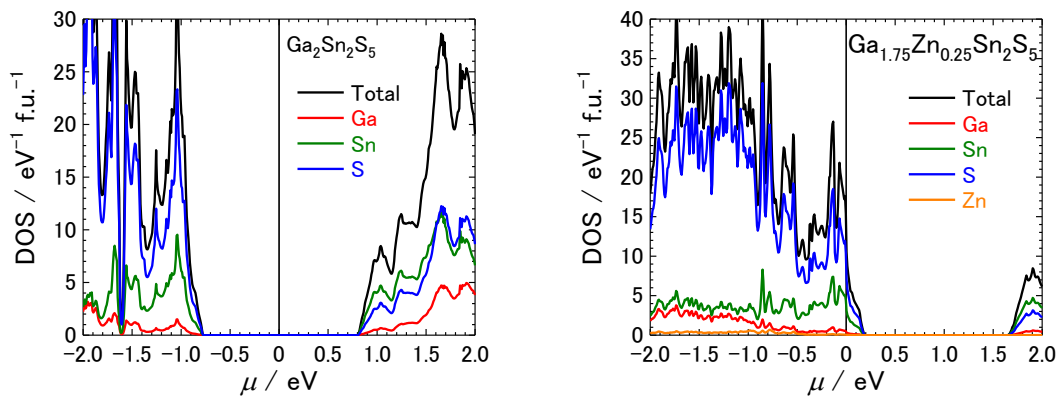


Fig. 137  $\text{Ga}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SnS}_5$  ( $x = 0, 0.25$ )の DOS と構成元素 Ga, Zn, Sn, S のそれぞれの PDOS

Figure 138 に  $\text{Ga}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SnS}_5$  ( $x=0, 0.25$ ) の  $ZT_{\text{DFT}}$  の  $\mu$  依存性を示す.  $x=0$  では  $\mu$  において  $ZT_{\text{DFT}}$  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  $\mu$  を  $ZT_{\text{DFT}}$  のピーク付近までシフトさせることができる.

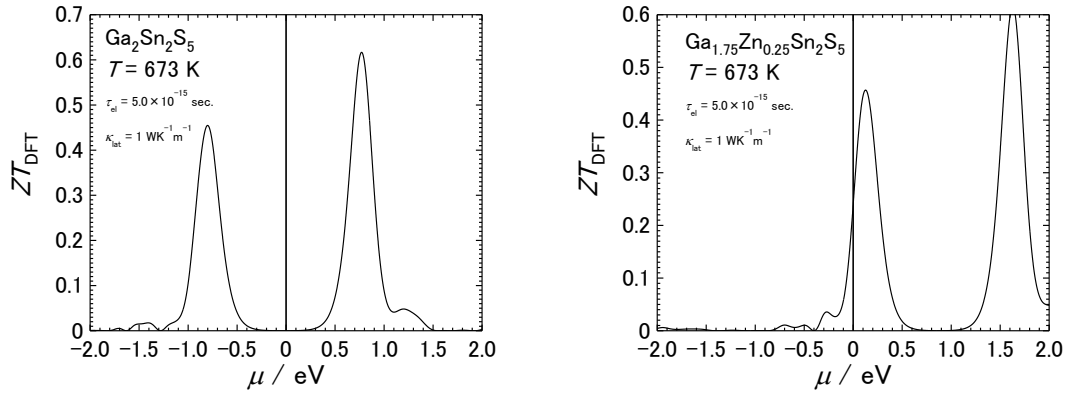


Fig. 138  $\text{Ga}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SnS}_5$  ( $x=0, 0.25$ ) の  $ZT_{\text{DFT}}$  の  $\mu$  依存性

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

Figure 139 に  $\text{MnPS}_3$  の結晶構造<sup>[62]</sup>を示す. 晶系は monoclinic で空間群は  $C2/m$  である.

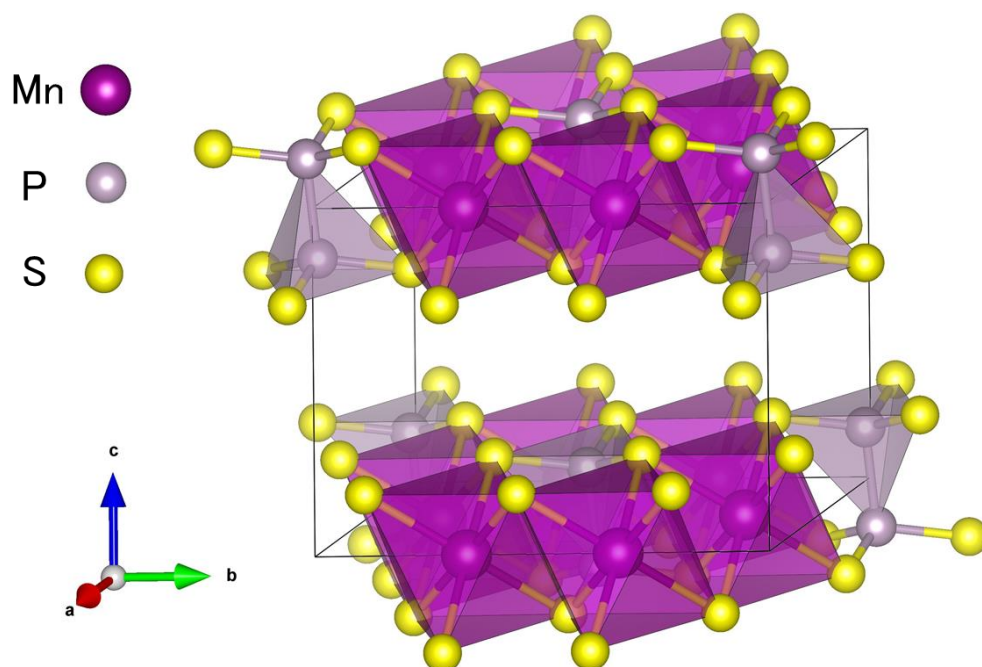


Fig. 139  $\text{MnPS}_3$  の結晶構造

Figure 140-142 に  $\text{MnPS}_3$ ,  $\text{MnP}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_3$ ,  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{PS}_3$  の DOS と構成元素のそれぞれの PDOS を示す。  $\text{MnPS}_3$  は擬ギャップ近傍に  $\mu$  が位置し、  $\mu$  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、  $\mu$  近傍に Mn-S の鋭い DOS が立つ。

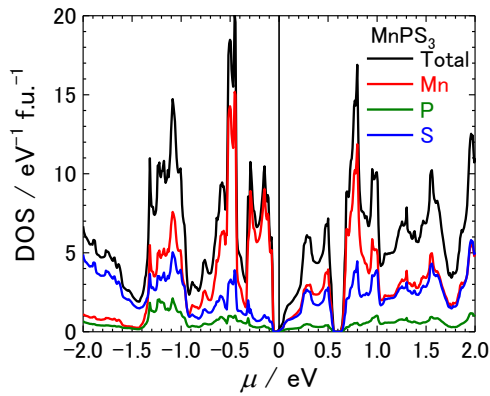


Fig. 140  $\text{MnPS}_3$  の DOS と構成元素 Mn, P, S のそれぞれの PDOS

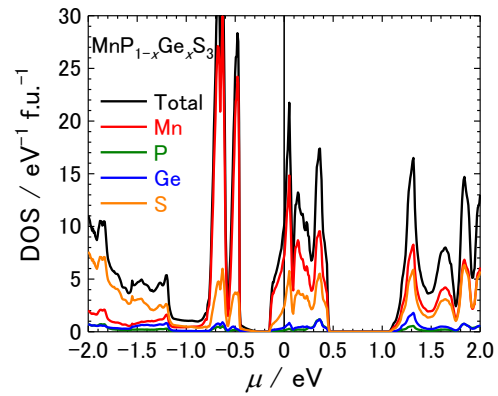


Fig. 141  $\text{MnP}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_3$  の DOS と構成元素 Mn, P, Ge, S のそれぞれの PDOS

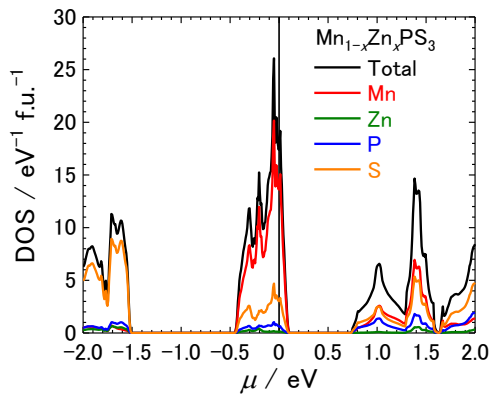


Fig. 142  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{PS}_3$  の DOS と構成元素 Mn, Zn, P, S のそれぞれの PDOS

Figure 143-145 に  $\text{MnPS}_3$ ,  $\text{MnP}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_3$ ,  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{PS}_3$  の  $ZT_{\text{DFT}}$  の  $\mu$  依存性を示す.  $\text{MnPS}_3$  は  $ZT_{\text{DFT}}$  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,  $\mu$  近傍で  $ZT_{\text{DFT}}$  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  $\mu$  近傍の  $ZT_{\text{DFT}}$  が 0.35 という大きな値を取る.

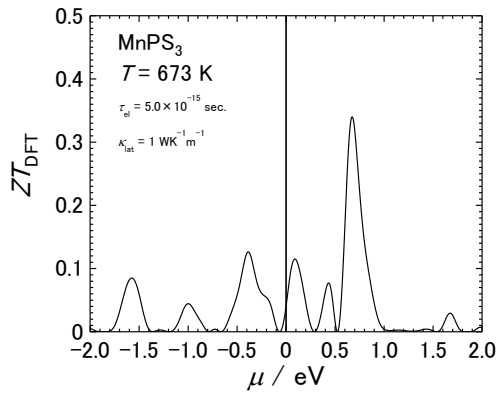


Fig. 143  $\text{MnPS}_3$  の  $ZT_{\text{DFT}}$  の  $\mu$  依存性

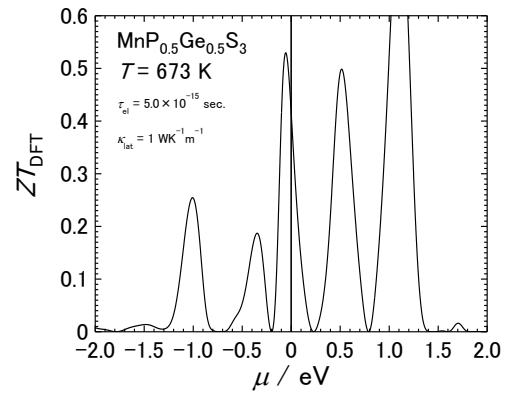


Fig. 144  $\text{MnP}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_3$  の  $ZT_{\text{DFT}}$  の  $\mu$  依存性

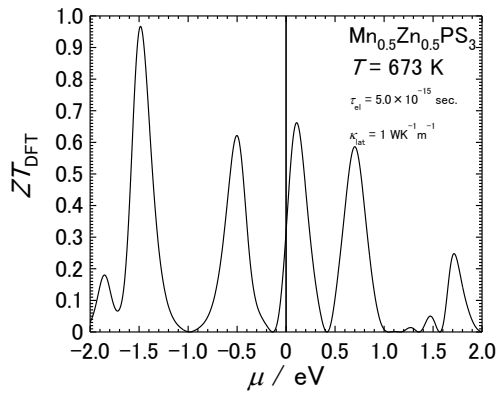


Fig. 145  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{PS}_3$  の  $ZT_{\text{DFT}}$  の  $\mu$  依存性

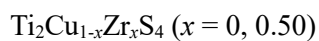


Figure 146 に  $\text{Ti}_2\text{CuS}_4$  の結晶構造<sup>[63]</sup>を示す. 晶系は Cubic で空間群は  $Fd\bar{3}m$  である.

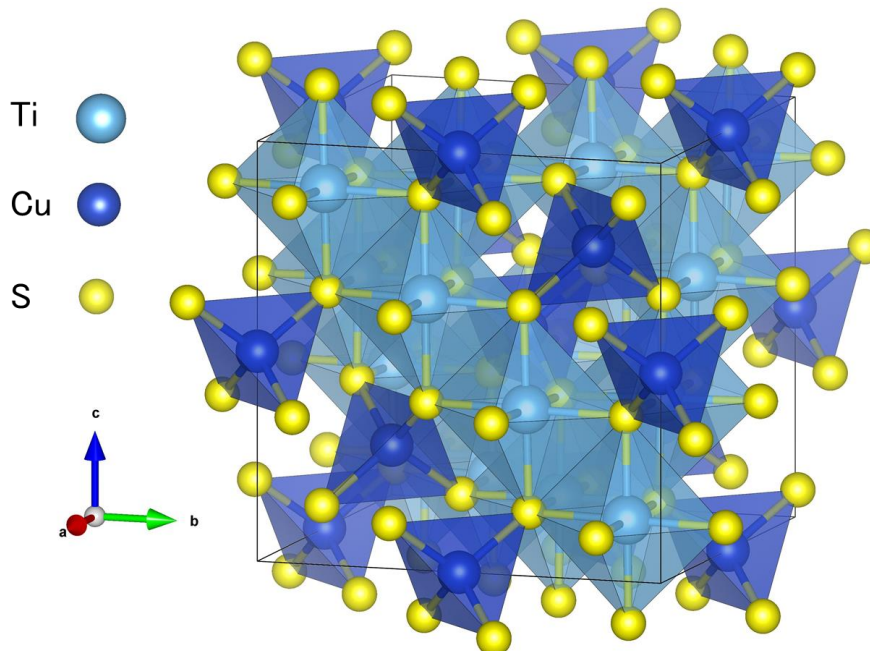


Fig. 146  $\text{Ti}_2\text{CuS}_4$  の結晶構造

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  $\mu$  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.

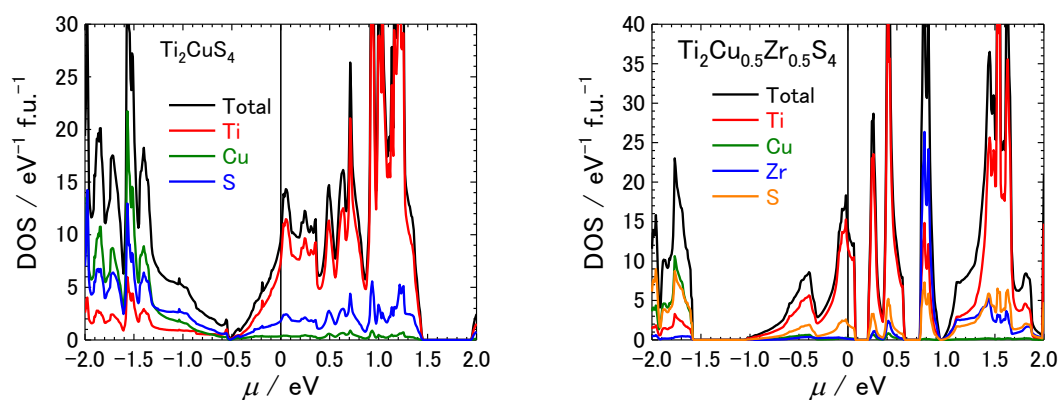


Fig. 147  $\text{Ti}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{S}_4$  ( $x = 0, 0.50$ ) の DOS と構成元素 Ti, Cu, Zr, S のそれぞれの PDOS

Figure 148 に  $\text{Ti}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{S}_4$  ( $x=0, 0.50$ ) の  $ZT_{\text{DFT}}$  の  $\mu$  依存性を示す.  $x=0$  では  $\mu$  における  $ZT_{\text{DFT}}$  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,  $\mu$  近傍の  $ZT_{\text{DFT}}$  は 0.5 程度まで大きくなる.

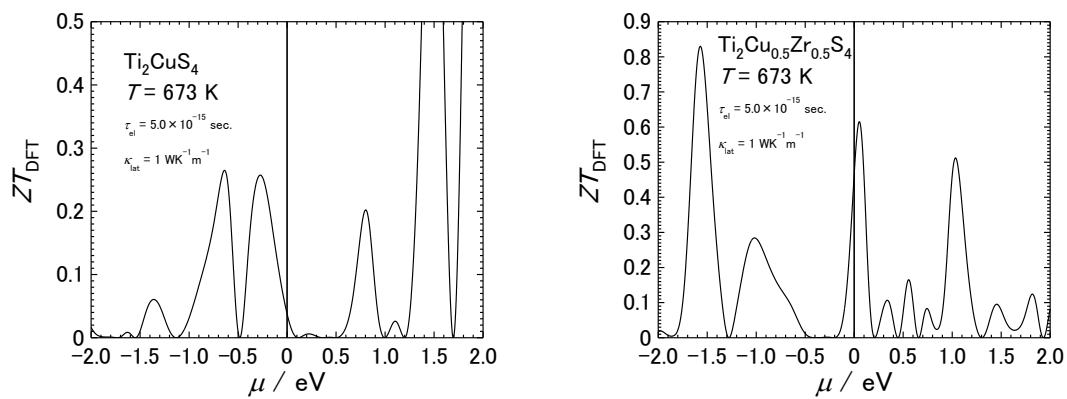


Fig. 148  $\text{Ti}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{S}_4$  ( $x=0, 0.50$ ) の  $ZT_{\text{DFT}}$  の  $\mu$  依存性

ZrP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, Zr<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, Zr<sub>0.5</sub>P<sub>2.5</sub>S<sub>6</sub>

Figure 149 に ZrP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> の結晶構造<sup>[64]</sup>を示す. 晶系は tetragonal で空間群は *P42/m* である.

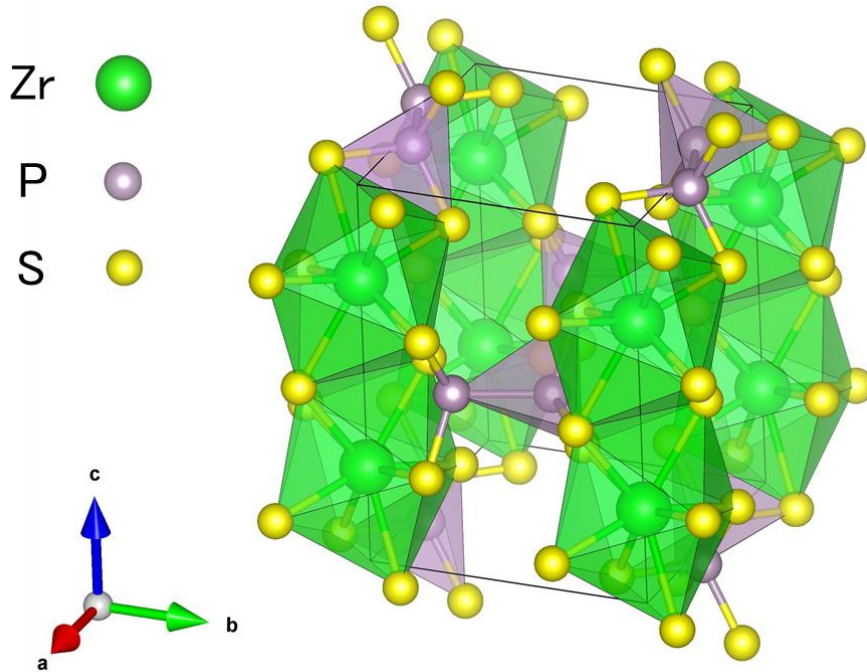


Fig. 149 ZrP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> の結晶構造

Figure 150-153 に ZrP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, Zr<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, Zr<sub>0.5</sub>P<sub>2.5</sub>S<sub>6</sub>, Zr<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> 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<sub>2</sub>S<sub>6</sub> では  $\mu$  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  $\mu$  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  $\mu$  は価電子帯上端までシフトする.

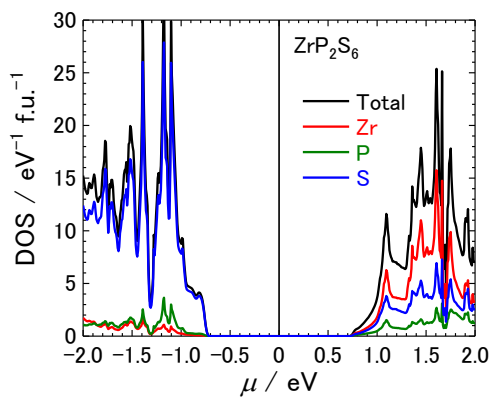


Fig. 150 ZrP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> の DOS と構成元素 Zr, P, S のそれぞれの PDOS

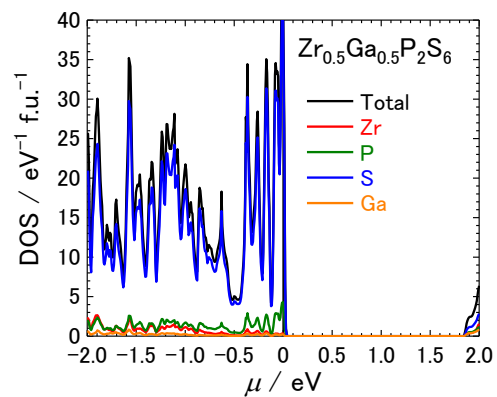


Fig. 151 Zr<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> の DOS と構成元素 Zr, Ga, P, S のそれぞれの PDOS



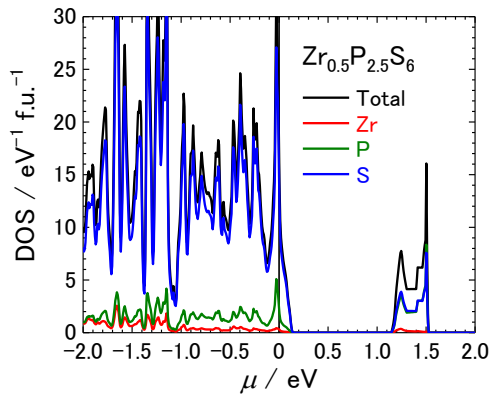


Fig. 152  $Zr_{0.5}P_{2.5}S_6$  の DOS と構成元素  
Zr, P, S のそれぞれの PDOS

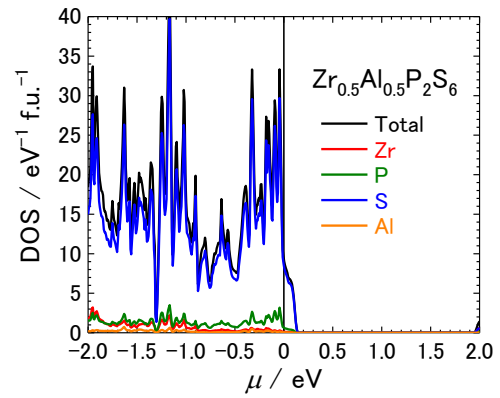


Fig. 153  $Zr_{0.5}Al_{0.5}P_2S_6$  の DOS と構成元素  
Zr, Al, P, S のそれぞれの PDOS

Figure154-157に  $\text{ZrP}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Zr}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Zr}_{0.5}\text{P}_{2.5}\text{S}_6$  の  $ZT_{\text{DFT}}$  の  $\mu$  依存性を示す.  $\text{ZrP}_2\text{S}_6$  では  $\mu$  における  $ZT_{\text{DFT}}$  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  $\mu$  における  $ZT_{\text{DFT}}$  の値は 0.3-0.4 程度まで増大する.  $ZT_{\text{DFT}}$  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.

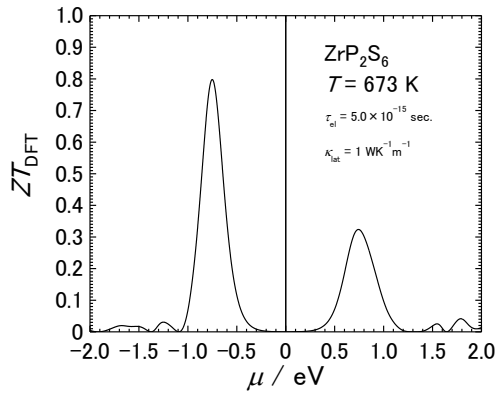


Fig. 154  $\text{ZrP}_2\text{S}_6$  の  $ZT_{\text{DFT}}$  の  $\mu$  依存性

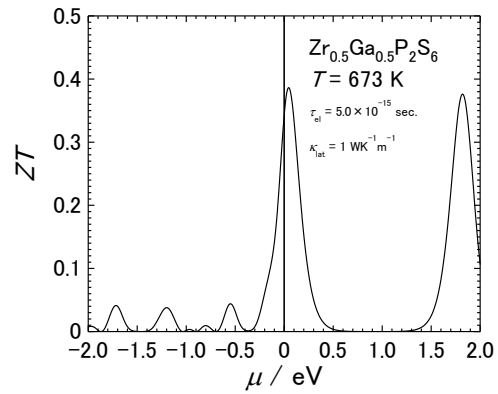


Fig. 155  $\text{Zr}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}_2\text{S}_6$  の  $ZT_{\text{DFT}}$  の  $\mu$  依存性

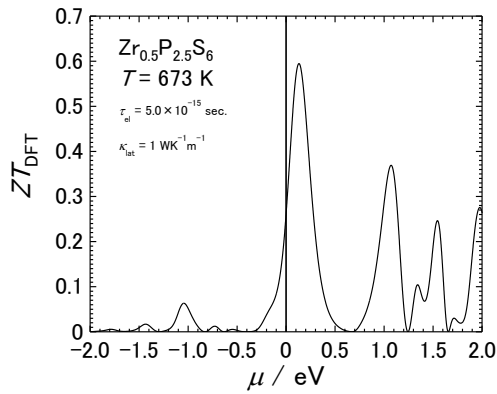


Fig. 156  $\text{Zr}_{0.5}\text{P}_{2.5}\text{S}_6$  の  $ZT_{\text{DFT}}$  の  $\mu$  依存性

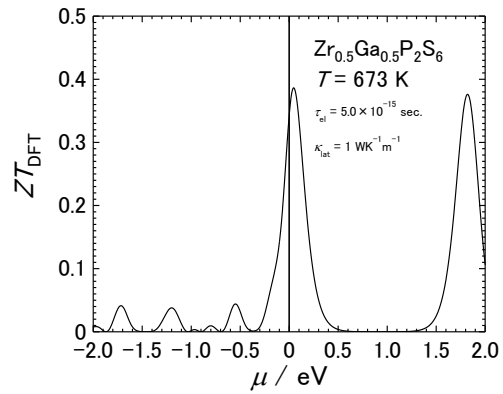


Fig. 157  $\text{Zr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{P}_2\text{S}_6$  の  $ZT_{\text{DFT}}$  の  $\mu$  依存性

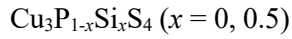


Figure 158 に  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$  の結晶構造<sup>[65]</sup>を示す. 晶系は orthorhombic で空間群は  $Pmn21$  である.

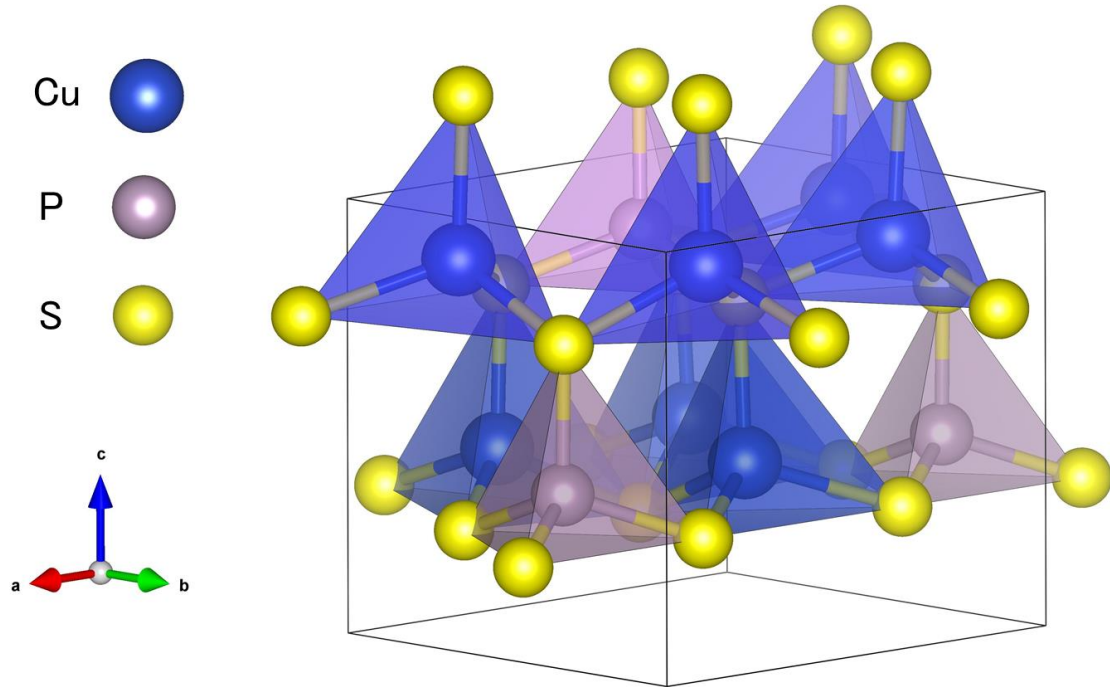


Fig. 158  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$  の結晶構造

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  $\mu$  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  $\mu$  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.

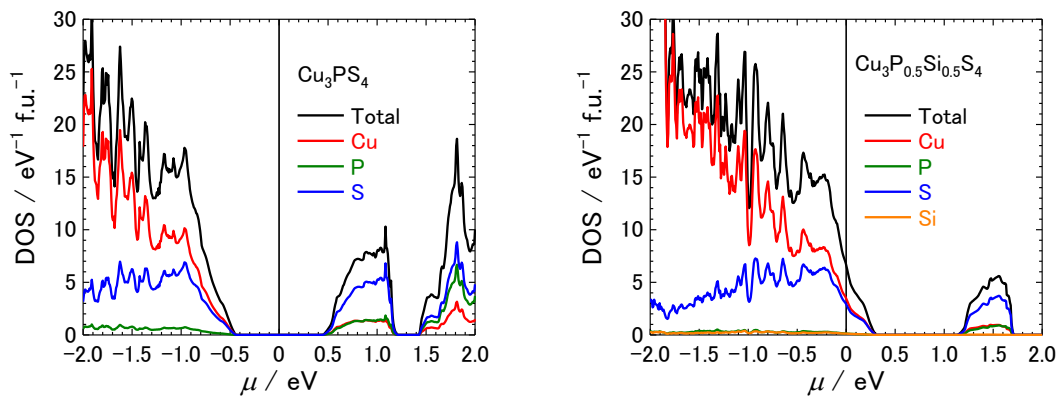


Fig. 159  $\text{Cu}_3\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{S}_4$  ( $x = 0, 0.5$ ) の DOS と構成元素 Cu, P, Si, S のそれぞれの PDOS

Figure 160 に  $\text{Cu}_3\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{S}_4$  ( $x = 0, 0.5$ ) の  $ZT_{\text{DFT}}$  の  $\mu$  依存性を示す.  $x = 0$  では  $\mu$  における  $ZT_{\text{DFT}}$  はほぼ 0 である.  $\mu$  に隣接する  $ZT_{\text{DFT}}$  のピークは 0.7 程度であるので,  $\mu$  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  $\mu$  における  $ZT_{\text{DFT}}$  は 0.25 程度まで大きくなり,  $\mu$  は  $ZT_{\text{DFT}}$  のピークをまたぐので Si の置換量を調整すれば  $\mu$  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.

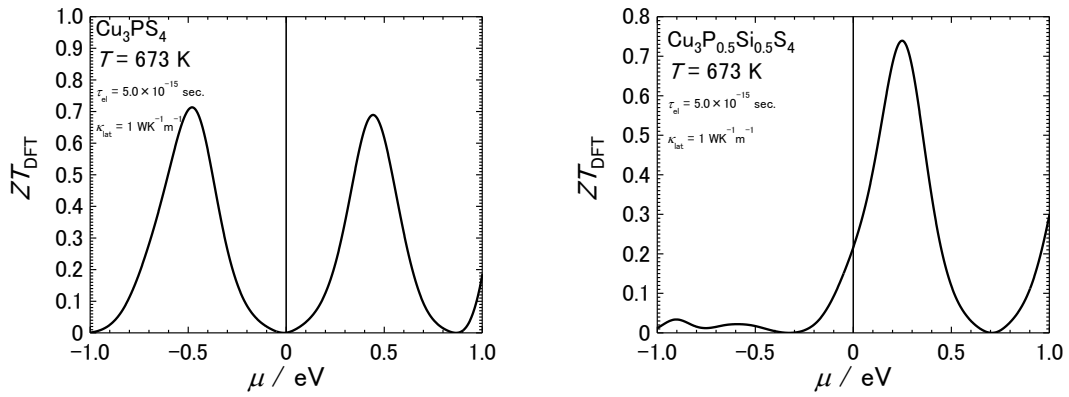


Fig. 160  $\text{Cu}_3\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{S}_4$  ( $x = 0, 0.5$ ) の  $ZT_{\text{DFT}}$  の  $\mu$  依存性

## 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, V<sub>4</sub>GeS<sub>8</sub>, ZnCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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 型熱電材料である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  $\mu$  近傍の擬ギャップ構造であることを明らかにした。

<V<sub>4</sub>GeS<sub>8</sub>>

- V<sub>4</sub>GeS<sub>8</sub> 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 V<sub>4</sub>GeS<sub>8</sub> 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 V<sub>4</sub>GeS<sub>8</sub> 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。

<ZnCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>>

- ZnCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe, SnSe, Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>, Cu<sub>26</sub>V<sub>2</sub>Ge<sub>6</sub>S<sub>32</sub> 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<sub>4</sub>GeS<sub>8</sub>, ZnCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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だけ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<sup>3</sup> 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<sub>5-x</sub>Zn<sub>x</sub>CuS<sub>8</sub>, Ga<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>SnS<sub>5</sub>, MnP<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.5</sub>S<sub>3</sub>, Mn<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>PS<sub>3</sub>, Ti<sub>2</sub>Cu<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>S<sub>4</sub>, Zr<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, Zr<sub>0.5</sub>P<sub>2.5</sub>S<sub>6</sub>, Zr<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, Cu<sub>3</sub>P<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>S<sub>4</sub> 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  $\tau_{el}$ , 格子熱伝導率  $\kappa_{lat}$  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/](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 diétain, *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\_mp-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\_mp-5306\_symmetrized\_SOC  
Mnsite\_Pdope\_MnPS3\_mp-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\_mp-542096\_symmetrized\_SOC  
Nisite\_Wdope\_Ti3NiS6\_mp-13994\_symmetrized\_SOC  
Gesite\_Sndope\_Zn2GeS4\_mp-675748\_symmetrized\_SOC  
Gasite\_Sidope\_GaCuS2\_mp-5238\_symmetrized\_SOC  
Snsite\_Sidope\_Ga2Sn2S5\_mp-14280\_symmetrized\_SOC  
Tisite\_Zrdope\_Ti\_PS3\_2\_mp-13666\_symmetrized\_SOC  
Cusite\_Crdope\_GaCuS2\_mp-5238\_symmetrized\_SOC  
Nisite\_Pdope\_Ti3NiS6\_mp-13993\_symmetrized\_SOC  
Snsite\_Sdope\_Sn\_PS3\_2\_mp-36381\_symmetrized\_SOC  
Snsite\_Sidope\_SnGeS3\_mp-5045\_symmetrized\_SOC  
Mnsite\_Tidope-Ta4MnS8\_mp-3581\_symmetrized\_SOC  
Znsite\_Tidope\_Zn2GeS4\_mp-675748\_symmetrized\_SOC  
Cosite\_Zndope\_Ga2CoS4\_mp-4152\_symmetrized\_SOC  
Mnsite\_Tadope\_Mn\_GaS2\_2\_mp-20025\_symmetrized\_SOC  
Nb\_PS4\_2\_mp-28130\_symmetrized\_SOC  
Cosite\_Wdope\_Co2NiS4\_mp-22658\_symmetrized\_SOC  
Fesite\_Tidope-Ta9\_FeS3\_2\_mp-3652\_symmetrized\_SOC  
Gasite\_Gedope\_Mn\_GaS2\_2\_mp-20025\_symmetrized\_SOC  
Cusite\_Crdope\_Ti\_CuS\_4\_mp-29091\_symmetrized\_SOC  
Nisite\_Vdope\_Ni3\_SnS\_2\_mp-5528\_symmetrized\_SOC  
Snsite\_Tidope\_Sn\_PS3\_2\_mp-36381\_symmetrized\_SOC  
Tisite\_Vdope\_Ti2CuS4\_mp-3951\_symmetrized\_SOC  
Tisite\_Pdope\_Ti3NiS6\_mp-13993\_symmetrized\_SOC  
Ta9\_NiS3\_2\_mp-3824\_symmetrized\_SOC  
Snsite\_Sdope\_Ga2Sn2S5\_mp-14280\_symmetrized\_SOC  
V2NiS4\_mp-4909\_symmetrized\_SOC  
Ti\_PS3\_2\_mp-13666\_symmetrized\_SOC  
Cusite\_Nbdope\_Cu3PS4\_mp-3934\_symmetrized\_SOC  
Znsite\_Gadope\_Zn2GeS4\_mp-675748\_symmetrized\_SOC  
Alsite\_Gedope\_Al5CuS8\_mv-16094\_symmetrized\_SOC  
Fesite\_Gedope-Ta4FeS8\_mp-554416\_symmetrized\_SOC  
Snsite\_Sidope\_ZrSnS3\_mp-17324\_symmetrized\_SOC  
Psite\_Fedope\_Cu3PS4\_mp-3934\_symmetrized\_SOC  
Tisite\_Gedope\_Ti\_PS3\_2\_mp-13666\_symmetrized\_SOC  
Snsite\_Pdope\_SnGeS3\_mp-5045\_symmetrized\_SOC  
Crsite\_Zrdope\_CrPS4\_mp-542096\_symmetrized\_SOC  
Nisite\_Cudope\_Co2NiS4\_mp-22658\_symmetrized\_SOC  
Alsite\_Gedope\_Al5CuS8\_mv-16094\_symmetrized\_SOC  
Nisite\_Tadope\_Ti3NiS6\_mp-13994\_symmetrized\_SOC  
Cusite\_Aldope\_Cu3PS4\_mp-3934\_symmetrized\_SOC  
Gesite\_Tadope\_Zn2GeS4\_mp-675748\_symmetrized\_SOC  
Psite\_Cudope\_Ti\_PS3\_2\_mp-13666\_symmetrized\_SOC  
Gesite\_Fedope\_Zn2GeS4\_mp-675748\_symmetrized\_SOC  
Cosite\_Gedope\_Ga2CoS4\_mp-4152\_symmetrized\_SOC  
Mnsite\_Gedope\_Mn\_GaS2\_2\_mp-20025\_symmetrized\_SOC  
Nb\_PS4\_2\_mp-559923\_symmetrized\_SOC  
Mnsite\_Nbdope\_Mn\_GaS2\_2\_mp-20025\_symmetrized\_SOC  
Psite\_Codope\_Cu3PS4\_mp-3934\_symmetrized\_SOC  
Fesite\_Sndope-Ta9\_FeS3\_2\_mp-3652\_symmetrized\_SOC  
Nisite\_Sdope\_Ti3NiS6\_mp-13994\_symmetrized\_SOC  
Znsite\_Modope\_Zn2GeS4\_mp-675748\_symmetrized\_SOC  
Gasite\_Codope\_GaCuS2\_mp-5238\_symmetrized\_SOC  
Ga2CoS4\_mp-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\_Pdope\_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\_Modope\_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\_Wdope\_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-3934\_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\_Nbdope\_NbSnS2\_mp-9586\_symmetrized\_SOC  
Gasite\_Modope\_Mn\_GaS2\_2\_mp-20025\_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  
 Alsite\_Sndope\_ALPS4\_mp-27462\_symmetrized\_SOC  
 Nbsite\_Vdope\_Nb4CrS8\_mp-5306\_symmetrized\_SOC  
 Cusite\_Zndope\_Ti2CuS4\_mp-3951\_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-Ta9\_FeS3\_2\_mp-3652\_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\_Nb4CrS8\_mp-5306\_symmetrized\_SOC  
 Tasite\_Zndope-Ta4MnS8\_mp-3581\_symmetrized\_SOC  
 Alsite\_Vdope\_AL5CuS8\_mp-35267\_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  
 Alsite\_Vdope\_AL5CuS8\_mvc-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\_Ti3NiS6\_mp-13994\_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  
 Alsite\_Sdope\_AL5CuS8\_mp-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  
 Alsite\_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\_mp-3581\_symmetrized\_SOC  
 Nbsite\_Gadope\_NbSnS2\_mp-9586\_symmetrized\_SOC  
 Nbsite\_Codope\_NbSnS2\_mp-9586\_symmetrized\_SOC  
 Psite\_Wdope\_ALPS4\_mp-27462\_symmetrized\_SOC  
 Alsite\_Cudope\_AL5CuS8\_mvc-16094\_symmetrized\_SOC  
 Crsite\_Wdope\_Nb4CrS8\_mp-5306\_symmetrized\_SOC  
 Zrsite\_Tidope\_ZrSnS3\_mp-17324\_symmetrized\_SOC  
 Nisite\_Cudope\_Ni3\_SnS\_2\_mp-5528\_symmetrized\_SOC  
 Mnsite\_Fedope\_Mn\_GaS2\_2\_mp-20025\_symmetrized\_SOC  
 Cosite\_Fedope\_Ga2CoS4\_mp-4152\_symmetrized\_SOC  
 Psite\_Vdope\_Sn\_PS3\_2\_mp-36381\_symmetrized\_SOC  
 Mnsite\_Crdope\_Mn\_GaS2\_2\_mp-20025\_symmetrized\_SOC  
 Gasite\_Nbdope\_Ga2CoS4\_mp-4152\_symmetrized\_SOC  
 Psite\_Sidope\_CrPS4\_mp-542096\_symmetrized\_SOC  
 Cosite\_Crdope\_Ga2CoS4\_mp-4152\_symmetrized\_SOC  
 Psite\_Modope\_Sn\_PS3\_2\_mp-36381\_symmetrized\_SOC  
 Mnsite\_Aldope-Ta4MnS8\_mp-3581\_symmetrized\_SOC  
 Nisite\_Gedope\_Ni3\_SnS\_2\_mp-5528\_symmetrized\_SOC  
 Tasite\_Aldope-Ta4MnS8\_mp-3581\_symmetrized\_SOC  
 Gasite\_Mndope\_Ga2CoS4\_mp-4152\_symmetrized\_SOC  
 Crsite\_Pdope\_CrPS4\_mp-542096\_symmetrized\_SOC  
 Nbsite\_Zrdope\_NbSnS2\_mp-9586\_symmetrized\_SOC  
 Psite\_Vdope\_Cu3PS4\_mp-3934\_symmetrized\_SOC  
 Cusite\_Gadope\_GaCuS2\_mp-5238\_symmetrized\_SOC  
 Mnsite\_Aldope\_MnPS3\_mp-8613\_symmetrized\_SOC  
 Nisite\_Sdope\_Co2NiS4\_mp-22658\_symmetrized\_SOC  
 Psite\_Zndope\_CrPS4\_mp-542096\_symmetrized\_SOC  
 Nisite\_Zndope\_Ti3NiS6\_mp-13993\_symmetrized\_SOC  
 Tisite\_Crdope\_Ti2CuS4\_mp-3951\_symmetrized\_SOC  
 Psite\_Nidope\_ALPS4\_mp-27462\_symmetrized\_SOC  
 Tisite\_Mndope\_Ti\_PS3\_2\_mp-13666\_symmetrized\_SOC  
 Cosite\_Tadope\_Ga2CoS4\_mp-4152\_symmetrized\_SOC  
 Mnsite\_Crdope\_MnPS3\_mp-8613\_symmetrized\_SOC  
 Tisite\_Codope\_Ti3NiS6\_mp-13993\_symmetrized\_SOC  
 Tisite\_Aldope\_Ti3NiS6\_mp-13993\_symmetrized\_SOC  
 Crsite\_Aldope\_CrPS4\_mp-542096\_symmetrized\_SOC  
 Alsite\_Cudope\_AL5CuS8\_mp-35267\_symmetrized\_SOC  
 Nisite\_Gadope\_Ni3\_SnS\_2\_mp-5528\_symmetrized\_SOC  
 Nisite\_Fedope\_Ni3\_SnS\_2\_mp-5528\_symmetrized\_SOC  
 Cusite\_Sndope\_Cu3PS4\_mp-3934\_symmetrized\_SOC  
 Cosite\_Pdope\_Co2NiS4\_mp-22658\_symmetrized\_SOC  
 Mnsite\_Nbdope-Ta4MnS8\_mp-3581\_symmetrized\_SOC  
 Cusite\_Sidope\_GaCuS2\_mp-5238\_symmetrized\_SOC

Psite\_Tadope\_Sn\_PS3\_2\_mp-36381\_symmetrized\_SOC  
 Nbsite\_Zndope\_NbSnS2\_mp-9586\_symmetrized\_SOC  
 Alsite\_Crdope\_ALPS4\_mp-27462\_symmetrized\_SOC  
 Tisite\_Sidope\_Ti2CuS4\_mp-3951\_symmetrized\_SOC  
 Crsite\_Modope\_Nb4CrS8\_mp-5306\_symmetrized\_SOC  
 Cusite\_Wdope\_Ti2CuS4\_mp-3951\_symmetrized\_SOC  
 Psite\_Modope\_Ti\_PS3\_2\_mp-13666\_symmetrized\_SOC  
 Gesite\_Cudope\_Zn2GeS4\_mp-675748\_symmetrized\_SOC  
 Snsite\_Aldope\_SnGeS3\_mp-5045\_symmetrized\_SOC  
 Nisite\_Mndope\_Ti3NiS6\_mp-13993\_symmetrized\_SOC  
 Nbsite\_Pdope\_NbSnS2\_mp-9586\_symmetrized\_SOC  
 Gasite\_Nbdope\_Ga2SnS5\_mp-14280\_symmetrized\_SOC  
 Nisite\_Tadope\_Ti3NiS6\_mp-13993\_symmetrized\_SOC  
 Mnsite\_Modope\_Ta4MnS8\_mp-3581\_symmetrized\_SOC  
 Nisite\_Sidope\_Ni3\_SnS\_2\_mp-5528\_symmetrized\_SOC  
 Psite\_Cudope\_ALPS4\_mp-27462\_symmetrized\_SOC  
 Cosite\_Zrdope\_Co2NiS4\_mp-22658\_symmetrized\_SOC  
 TaSnS2\_mp-4538\_symmetrized\_SOC  
 Cosite\_Nbdope\_Ga2CoS4\_mp-4152\_symmetrized\_SOC  
 Znsite\_Vdope\_Zn2GeS4\_mp-675748\_symmetrized\_SOC  
 Mnsite\_Cudope\_MnPS3\_mp-8613\_symmetrized\_SOC  
 Mnsite\_Tadope\_MnPS3\_mp-8613\_symmetrized\_SOC  
 Fesite\_Gadope-Ta4FeS8\_mp-554416\_symmetrized\_SOC  
 Psite\_Zndope\_Sn\_PS3\_2\_mp-36381\_symmetrized\_SOC  
 Nisite\_Cudope\_Ti3NiS6\_mp-13993\_symmetrized\_SOC  
 Cusite\_Tidope\_GaCuS2\_mp-5238\_symmetrized\_SOC  
 Mnsite\_Zndope\_Ta4MnS8\_mp-3581\_symmetrized\_SOC  
 Snsite\_Modope\_NbSnS2\_mp-9586\_symmetrized\_SOC  
 Psite\_Vdope\_ALPS4\_mp-27462\_symmetrized\_SOC  
 Tisite\_Gadope\_Ti3NiS6\_mp-13994\_symmetrized\_SOC  
 Nisite\_Codope\_Ni3\_SnS\_2\_mp-5528\_symmetrized\_SOC  
 Co3\_SnS\_2\_mp-19807\_symmetrized\_SOC  
 Nisite\_Modope\_Co2NiS4\_mp-22658\_symmetrized\_SOC  
 Tisite\_Wdope\_Ti\_PS3\_2\_mp-13666\_symmetrized\_SOC  
 Crsite\_Cudope\_Nb4CrS8\_mp-5306\_symmetrized\_SOC  
 Znsite\_Nbdope\_Zn2GeS4\_mp-675748\_symmetrized\_SOC  
 Psite\_Fedope\_Sn\_PS3\_2\_mp-36381\_symmetrized\_SOC  
 Cosite\_Nidope\_Ga2CoS4\_mp-4152\_symmetrized\_SOC  
 Tisite\_Aldope\_Ti3NiS6\_mp-13994\_symmetrized\_SOC  
 Gasite\_Aldope\_Mn\_GaS2\_2\_mp-20025\_symmetrized\_SOC  
 Mnsite\_Nidope\_Mn\_GaS2\_2\_mp-20025\_symmetrized\_SOC  
 Cusite\_Vdope\_Cu3PS4\_mp-3934\_symmetrized\_SOC  
 Psite\_Zrdope\_Ti\_PS3\_2\_mp-13666\_symmetrized\_SOC  
 Ssite\_Gadope\_Sn\_PS3\_2\_mp-36381\_symmetrized\_SOC  
 Gasite\_Sidope\_Mn\_GaS2\_2\_mp-20025\_symmetrized\_SOC  
 Alsite\_Fedope\_ALPS4\_mp-27462\_symmetrized\_SOC  
 Gesite\_Crdope\_Zn2GeS4\_mp-675748\_symmetrized\_SOC  
 Alsite\_Modope\_ALPS4\_mp-27462\_symmetrized\_SOC  
 Tasite\_Zndope\_TaSnS2\_mp-4538\_symmetrized\_SOC  
 Alsite\_Wdope\_Al5CuS8\_mp-35267\_symmetrized\_SOC  
 Fesite\_Aldope-Ta9\_FeS3\_2\_mp-3652\_symmetrized\_SOC  
 Cusite\_Zrdope\_Cu3PS4\_mp-3934\_symmetrized\_SOC  
 Tisite\_Pdope\_Ti3NiS6\_mp-13994\_symmetrized\_SOC  
 Mnsite\_Gadope\_MnPS3\_mp-8613\_symmetrized\_SOC  
 Cosite\_Vdope\_Co2NiS4\_mp-22658\_symmetrized\_SOC  
 Ti9ZnS16\_mp-531696\_symmetrized\_SOC  
 Alsite\_Wdope\_Al5CuS8\_mvc-16094\_symmetrized\_SOC  
 Snsite\_Mndope\_NbSnS2\_mp-9586\_symmetrized\_SOC  
 Nbsite\_Tadope\_NbSnS2\_mp-9586\_symmetrized\_SOC  
 Crsite\_Zndope\_Nb4CrS8\_mp-5306\_symmetrized\_SOC  
 Tasite\_Tidope\_TaSnS2\_mp-4538\_symmetrized\_SOC  
 Cusite\_Tidope\_Cu3PS4\_mp-3934\_symmetrized\_SOC  
 Crsite\_Sidope\_Nb4CrS8\_mp-5306\_symmetrized\_SOC  
 Fesite\_Gadope-Ta9\_FeS3\_2\_mp-3652\_symmetrized\_SOC  
 Crsite\_Gadope\_CrPS4\_mp-542096\_symmetrized\_SOC  
 Tisite\_Zndope\_Ti3NiS6\_mp-13993\_symmetrized\_SOC  
 Cusite\_Tidope\_Ti\_CuS\_4\_mp-29091\_symmetrized\_SOC  
 Crsite\_Sndope\_Nb4CrS8\_mp-5306\_symmetrized\_SOC  
 Tisite\_Mndope\_Ti3NiS6\_mp-13993\_symmetrized\_SOC  
 Ta3SnS6\_mp-9132\_symmetrized\_SOC  
 Psite\_Gadope\_ALPS4\_mp-27462\_symmetrized\_SOC  
 Mnsite\_Zrdope\_MnPS3\_mp-8613\_symmetrized\_SOC  
 Ti2CuS4\_mp-3951\_symmetrized\_SOC  
 Gasite\_Modope\_GaCuS2\_mp-5238\_symmetrized\_SOC  
 Snsite\_Crdope\_Sn\_PS3\_2\_mp-36381\_symmetrized\_SOC  
 Znsite\_Fedope\_Zn2GeS4\_mp-675748\_symmetrized\_SOC  
 Psite\_Gadope\_Cu3PS4\_mp-3934\_symmetrized\_SOC  
 Zrsite\_Modope\_ZrSnS3\_mp-17324\_symmetrized\_SOC  
 Mnsite\_Sndope\_MnPS3\_mp-8613\_symmetrized\_SOC  
 Nbsite\_Sidope\_NbSnS2\_mp-9586\_symmetrized\_SOC  
 Cusite\_Sdope\_Ti\_CuS\_4\_mp-29091\_symmetrized\_SOC  
 MnPS3\_mp-8613\_symmetrized\_SOC  
 Nisite\_Codope\_Co2NiS4\_mp-22658\_symmetrized\_SOC  
 Psite\_Tidope\_Sn\_PS3\_2\_mp-36381\_symmetrized\_SOC  
 Tasite\_Pdope\_TaSnS2\_mp-4538\_symmetrized\_SOC  
 Nisite\_Gadope\_Ti3NiS6\_mp-13993\_symmetrized\_SOC  
 Tisite\_Mndope\_Ti2CuS4\_mp-3951\_symmetrized\_SOC  
 Gasite\_Tidope\_Ga2CoS4\_mp-4152\_symmetrized\_SOC  
 Psite\_Codope\_Sn\_PS3\_2\_mp-36381\_symmetrized\_SOC  
 Alsite\_Nidope\_ALPS4\_mp-27462\_symmetrized\_SOC  
 Snsite\_Crdope\_NbSnS2\_mp-9586\_symmetrized\_SOC  
 Nisite\_Zrdope\_Co2NiS4\_mp-22658\_symmetrized\_SOC  
 Nisite\_Wdope\_Co2NiS4\_mp-22658\_symmetrized\_SOC  
 Cusite\_Crdope\_Ti2CuS4\_mp-3951\_symmetrized\_SOC  
 Snsite\_Gadope\_ZrSnS3\_mp-17324\_symmetrized\_SOC  
 Tisite\_Sdope\_Ti2CuS4\_mp-3951\_symmetrized\_SOC  
 Tasite\_Tidope\_Ta4MnS8\_mp-3581\_symmetrized\_SOC  
 Psite\_Sndope\_ALPS4\_mp-27462\_symmetrized\_SOC  
 Cusite\_Nidope\_Cu3PS4\_mp-3934\_symmetrized\_SOC  
 Psite\_Tidope\_CrPS4\_mp-542096\_symmetrized\_SOC  
 Cosite\_Fedope\_Co2NiS4\_mp-22658\_symmetrized\_SOC  
 Nbsite\_Fedope\_NbSnS2\_mp-9586\_symmetrized\_SOC  
 Gasite\_Modope\_Ga2SnS5\_mp-14280\_symmetrized\_SOC  
 Cusite\_Zndope\_Cu3PS4\_mp-3934\_symmetrized\_SOC  
 Snsite\_Tidope\_ZrSnS3\_mp-17324\_symmetrized\_SOC  
 Tasite\_Cudope-Ta9\_FeS3\_2\_mp-3652\_symmetrized\_SOC  
 Cosite\_Sdope\_Co2NiS4\_mp-22658\_symmetrized\_SOC  
 Cosite\_Crdope\_Co2NiS4\_mp-22658\_symmetrized\_SOC  
 Alsite\_Modope\_Al5CuS8\_mp-35267\_symmetrized\_SOC  
 Crsite\_Sndope\_CrPS4\_mp-542096\_symmetrized\_SOC  
 Alsite\_Gedope\_ALPS4\_mp-27462\_symmetrized\_SOC  
 Tasite\_Zrdope\_Ta4MnS8\_mp-3581\_symmetrized\_SOC  
 Psite\_Aldope\_Cu3PS4\_mp-3934\_symmetrized\_SOC  
 Psite\_Gedope\_ALPS4\_mp-27462\_symmetrized\_SOC  
 Psite\_Crdope\_Ti\_PS3\_2\_mp-13666\_symmetrized\_SOC  
 Nisite\_Pdope\_Co2NiS4\_mp-22658\_symmetrized\_SOC  
 Psite\_Gedope\_Sn\_PS3\_2\_mp-36381\_symmetrized\_SOC  
 Snsite\_Gadope\_NbSnS2\_mp-9586\_symmetrized\_SOC  
 Alsite\_Modope\_Al5CuS8\_mvc-16094\_symmetrized\_SOC  
 Alsite\_Wdope\_ALPS4\_mp-27462\_symmetrized\_SOC  
 Crsite\_Modope\_CrPS4\_mp-542096\_symmetrized\_SOC  
 Tisite\_Gadope\_Ti3NiS6\_mp-13993\_symmetrized\_SOC  
 Tisite\_Nbdope\_Ti\_PS3\_2\_mp-13666\_symmetrized\_SOC  
 Mnsite\_Pdope\_Mn\_GaS2\_2\_mp-20025\_symmetrized\_SOC  
 Cusite\_Zndope\_Ti\_CuS\_4\_mp-29091\_symmetrized\_SOC  
 Nbsite\_Tidope\_NbSnS2\_mp-9586\_symmetrized\_SOC  
 Ni3\_SnS\_2\_mp-5528\_symmetrized\_SOC  
 Cusite\_Fedope\_Ti2CuS4\_mp-3951\_symmetrized\_SOC  
 Gasite\_Zndope\_Ga2CoS4\_mp-4152\_symmetrized\_SOC  
 Psite\_Wdope\_Cu3PS4\_mp-3934\_symmetrized\_SOC  
 Snsite\_Zrdope\_ZrSnS3\_mp-17324\_symmetrized\_SOC  
 Cusite\_Modope\_Ti2CuS4\_mp-3951\_symmetrized\_SOC  
 Psite\_Tidope\_Ti\_PS3\_2\_mp-13666\_symmetrized\_SOC  
 Cusite\_Mndope\_GaCuS2\_mp-5238\_symmetrized\_SOC  
 Psite\_Zrdope\_CrPS4\_mp-542096\_symmetrized\_SOC  
 Cusite\_Mndope\_Ti2CuS4\_mp-3951\_symmetrized\_SOC  
 Tisite\_Tadope\_Ti\_PS3\_2\_mp-13666\_symmetrized\_SOC  
 Psite\_Modope\_Cu3PS4\_mp-3934\_symmetrized\_SOC  
 Psite\_Aldope\_CrPS4\_mp-542096\_symmetrized\_SOC  
 Nb3SnS6\_mp-557640\_symmetrized\_SOC  
 Psite\_Gadope\_CrPS4\_mp-542096\_symmetrized\_SOC  
 Gasite\_Fedope\_GaCuS2\_mp-5238\_symmetrized\_SOC  
 Crsite\_Wdope\_CrPS4\_mp-542096\_symmetrized\_SOC  
 Nb3GeS6\_mp-867739\_symmetrized\_SOC  
 Gasite\_Zndope\_GaCuS2\_mp-5238\_symmetrized\_SOC  
 Alsite\_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\_ZrSnS3\_mp-17324\_symmetrized\_SOC  
Crsite\_Sidope\_CrPS4\_mp-542096\_symmetrized\_SOC  
Alsite\_Tidope\_Al5CuS8\_mvc-16094\_symmetrized\_SOC  
Psite\_Tidope\_ALPS4\_mp-27462\_symmetrized\_SOC  
Snsite\_Gadope\_Cu3PS4\_mp-3934\_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-Ta4MnS8\_mp-3581\_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 Soutputfile|grep .out` ]; then

File_Name=$(echo -e "Soutputfile" | cut -d "." -f 1) #file name gain
Path=$(pwd) #
echo -n "$File_Name" #Directly of file name is made
mkdir $File_Name #copy OpenMXoutputfile to directly
cp Soutputfile $File_Name #go to directly
cd $Path/$File_Name
rm $File_Name.energy
spinpolarization_switch=$(grep scf.SpinPolarization Soutputfile | 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 Soutputfile | 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 $File_Name.energyso$dammy
touch $File_Name.energyso$dammy_1
touch $File_Name.energyso$dammy_2
touch $File_Name.energyso$dammy_3
touch $File_Name.energyso$dammy_4
touch $File_Name.energyso$dammy_5
touch $File_Name.energyso$dammy_6
touch $File_Name.energyso$dammy_7
touch $File_Name.energyso$dammy_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 Soutputfile $File_Name.out1
cp Soutputfile $File_Name.out2
cp Soutputfile $File_Name.out3
cp Soutputfile $File_Name.out4
cp Soutputfile $File_Name.out5
cp Soutputfile $File_Name.out6
```

```

cp Soutputfile $File_Name.out7
cp Soutputfile $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 $File_Name.out1 | tail -n 1 | sed 's/[ ]\|/+/g' | cut -f 3 > TEST1_1 &
grep "kloop="$i$ -A 1 $File_Name.out1 | tail -n 1 | sed 's/[ ]\|/+/g' | cut -f 5 > TEST2_1 &
grep "kloop="$i$ -A 1 $File_Name.out1 | tail -n 1 | sed 's/[ ]\|/+/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/[ ]\|/+/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/[ ]\|/+/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/[ ]\|/+/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 $File_Name.out2 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]\+/&g' | cut -f3 > TEST1_2 &
grep "kloop="$i2$ -A 1 $File_Name.out2 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]\+/&g' | cut -f5 > TEST2_2 &
grep "kloop="$i2$ -A 1 $File_Name.out2 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]\+/&g' | cut -f7 > TEST3_2 &
wait
paste TEST1_2 TEST2_2 TEST3_2 > TEST4_2
j2=`expr $i2 + 1`
ei2=$(grep "kloop="$i2$ -B 2 $File_Name.out2 | head -n 1 | sed 's/[Yt ]\+/&g' | cut -f2)
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 $File_Name.out2 | grep "kloop="$i2$ -B $k2 | head -n $ei2 | sed 's/[Yt ]\+/&g' | cut -f3 | 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/[Yt ]\+/&g' | cut -f2 > 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.energyso_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 $File_Name.out3 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]\+/&g' | cut -f3 > TEST1_3 &
grep "kloop="$i3$ -A 1 $File_Name.out3 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]\+/&g' | cut -f5 > TEST2_3 &
grep "kloop="$i3$ -A 1 $File_Name.out3 | tail -n 1 | sed 's/[Yt ]\+/&g' | cut -f7 > TEST3_3 &
wait
paste TEST1_3 TEST2_3 TEST3_3 > TEST4_3
j3=`expr $i3 + 1`
ei3=$(grep "kloop="$i3$ -B 2 $File_Name.out3 | head -n 1 | sed 's/[Yt ]\+/&g' | cut -f2)
k3=`expr $ei3 + 1`
P3=`expr $ei3 + 4`
wait
#kloop = i(=kloopmax/2 because kpoint is symmertry at the origin), #

```

```

grep "kloop="Si3$ -A $P3 $File_Name.out3| grep "kloop="Sj3$ -B $k3 | head -n $ei3 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/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/[ÿt ]ÿ+/ÿt/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.energyso_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/$Parallel_4"
grep "kloop="Si4$ -A 1 $File_Name.out4 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f3 > TEST1_4 &
grep "kloop="Si4$ -A 1 $File_Name.out4 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f5 > TEST2_4 &
grep "kloop="Si4$ -A 1 $File_Name.out4 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f7 > TEST3_4 &
wait
paste TEST1_4 TEST2_4 TEST3_4 > TEST4_4
j4=`expr $i4 + 1`
ei4=$(grep "kloop="Sj4$ -B 2 $File_Name.out4 | head -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f2)
k4=`expr $ei4 + 1`
P4=`expr $ei4 + 4`
wait
#kloop = i(=kloopmax/2 because kpoint is symmertry at the origin), #
grep "kloop="Si4$ -A $P4 $File_Name.out4| grep "kloop="Sj4$ -B $k4 | head -n $ei4 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/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/[ÿt ]ÿ+/ÿt/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.energyso_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 $File_Name.out5 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f3 > TEST1_5 &
grep "kloop="$i5$ -A 1 $File_Name.out5 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f5 > TEST2_5 &
grep "kloop="$i5$ -A 1 $File_Name.out5 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/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/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f2)
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/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f3 | 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/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f2 > 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.energyso_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 $File_Name.out6 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f3 > TEST1_6 &
grep "kloop="$i6$ -A 1 $File_Name.out6 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f5 > TEST2_6 &
grep "kloop="$i6$ -A 1 $File_Name.out6 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f7 > 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/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f2)
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/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f3 | 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/[ÿ+ÿ/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:Si7/$Parallel_7"
grep "kloop="Si7$ -A 1 $File_Name.out7 | tail -n 1 | sed 's/[ÿ+ÿ/g' | cut -f3 > TEST1_7 &
grep "kloop="Si7$ -A 1 $File_Name.out7 | tail -n 1 | sed 's/[ÿ+ÿ/g' | cut -f5 > TEST2_7 &
grep "kloop="Si7$ -A 1 $File_Name.out7 | tail -n 1 | sed 's/[ÿ+ÿ/g' | cut -f7 > TEST3_7 &
wait
paste TEST1_7 TEST2_7 TEST3_7 > TEST4_7
j7=`expr Si7 + 1`
ei7=$(grep "kloop="Sj7$ -B 2 $File_Name.out7 | head -n 1 | sed 's/[ÿ+ÿ/g' | cut -f2)
k7=`expr Sei7 + 1`
P7=`expr Sei7 + 4`
wait
#kloop = i(=kloopmax/2 because kpoint is symmterry at the origin), #
grep "kloop="Si7$ -A $P7 $File_Name.out7 | grep "kloop="Sj7$ -B $k7 | head -n Sei7 | sed 's/[ÿ+ÿ/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/[ÿ+ÿ/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 -f 3 | 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 -f 2 > 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" >> $File_Name.intrans_
grep -v '^$*' $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`
kloooooooyymax=`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 Soutputfile $File_Name.out1 &
cp Soutputfile $File_Name.out2 &
cp Soutputfile $File_Name.out3 &
cp Soutputfile $File_Name.out4 &
cp Soutputfile $File_Name.out5 &
cp Soutputfile $File_Name.out6 &
cp Soutputfile $File_Name.out7 &
cp Soutputfile $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 $File_Name.out1 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/&#t/g' | cut -f 3 > TEST1_1 &
grep "kloop="$i$ -A 1 $File_Name.out1 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/&#t/g' | cut -f 5 > TEST2_1 &
grep "kloop="$i$ -A 1 $File_Name.out1 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/&#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 ]\+/&#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 ]\+/&#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 ]\+/&#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 $Parallel_2`
do
touch eigen_2 &
touch eigen2_2 &
touch TEST1_2 &
touch TEST2_2 &
touch TEST3_2 &
touch TEST4_2 &
touch test3_2 &
touch test4_2 &
touch test5_2 &
wait
echo "Colliner_upspin:kloop kx ky kz:$i2/$Parallel_2"
grep "kloop="$i2$ -A 1 $File_Name.out2 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/&#t/g' | cut -f3 > TEST1_2 &
grep "kloop="$i2$ -A 1 $File_Name.out2 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/&#t/g' | cut -f5 > TEST2_2 &
grep "kloop="$i2$ -A 1 $File_Name.out2 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/&#t/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/[^\t ]\+/&#t/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/[^\t ]\+/&#t/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/[^\t ]\+/&#t/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_ $Parallel_3`
do
touch eigen_3 &
touch eigen2_3 &
touch TEST1_3 &
touch TEST2_3 &
touch TEST3_3 &
touch TEST4_3 &
touch test3_3 &
touch test4_3 &
touch test5_3 &
wait
echo "Colliner_upspin:kloop kx ky kz:$i3/$Parallel_3"
grep "kloop="$i3$ -A 1 $File_Name.out3 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f3 > TEST1_3 &
grep "kloop="$i3$ -A 1 $File_Name.out3 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f5 > TEST2_3 &
grep "kloop="$i3$ -A 1 $File_Name.out3 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f7 > 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 -f2)
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/[^\t ]\+/ /g' | cut -f3 | 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/[^\t ]\+/ /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_ $Parallel_4`
do
touch eigen_4 &
touch eigen2_4 &
touch TEST1_4 &
touch TEST2_4 &
touch TEST3_4 &
touch TEST4_4 &
touch test3_4 &
touch test4_4 &
touch test5_4 &
wait
echo "Colliner_upspin:kloop kx ky kz:$i4/$Parallel_4"
grep "kloop="$i4$ -A 1 $File_Name.out4 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f3 > TEST1_4 &
grep "kloop="$i4$ -A 1 $File_Name.out4 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f5 > TEST2_4 &
grep "kloop="$i4$ -A 1 $File_Name.out4 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /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/[ÿt ]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/[ÿt ]ÿ+/ÿt/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/[ÿt ]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_ $Parallel_5`
do
touch eigen_5 &
touch eigen2_5 &
touch TEST1_5 &
touch TEST2_5 &
touch TEST3_5 &
touch TEST4_5 &
touch test3_5 &
touch test4_5 &
touch test5_5 &
wait
echo "Colliner_upspin:kloop kx ky kz:$i5/$Parallel_5"
grep "kloop="$i5$ -A 1 $File_Name.out5 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f3 > TEST1_5 &
grep "kloop="$i5$ -A 1 $File_Name.out5 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f5 > TEST2_5 &
grep "kloop="$i5$ -A 1 $File_Name.out5 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/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/[ÿt ]ÿ+/ÿt/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/[ÿt ]ÿ+/ÿt/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/[ÿt ]ÿ+/ÿt/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 $File_Name.out6 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f 3 > TEST1_6 &
grep "kloop="$i6$ -A 1 $File_Name.out6 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f 5 > TEST2_6 &
grep "kloop="$i6$ -A 1 $File_Name.out6 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/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/[ÿt ]ÿ+/ÿt/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/[ÿt ]ÿ+/ÿt/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/[ÿt ]ÿ+/ÿt/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 $File_Name.out7 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]\+/&g' | cut -f3 > TEST1_7 &
grep "kloop=$i7$ -A 1 $File_Name.out7 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]\+/&g' | cut -f5 > TEST2_7 &
grep "kloop=$i7$ -A 1 $File_Name.out7 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]\+/&g' | cut -f7 > 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/[ÿt ]\+/&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/[ÿt ]\+/&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/[ÿt ]\+/&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 $Parallel_7_$Sklooopmax`
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:$i8/$Sklooopmax"
grep "kloop=$i8$ -A 1 $File_Name.out8 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]\+/&g' | cut -f3 > TEST1_8 &
grep "kloop=$i8$ -A 1 $File_Name.out8 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]\+/&g' | cut -f5 > TEST2_8 &
grep "kloop=$i8$ -A 1 $File_Name.out8 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]\+/&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.energyyup
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 $outputfile | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f7 > TEST3 &
wait
paste TEST1 TEST2 TEST3 > TEST4
ei8=$(grep "kloop="$klooopmax$ -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.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/^\$klooooooopmax\n/" $File_Name.energyyup
sed -i "1s/^\$Energy file of BoltzTrap for OpenMX\n/" $File_Name.energyyup
echo -e ".energyyup file for BoltzTraP has been generated.\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 $File_Name.energydammy_8
rm eigen &
rm eigen2 &
###Down spin####
echo -e "Please wait. Generating .energydn file ..."
kloopmax=$(grep kloop $outputfile | 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 $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`
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 $File_Name.out1 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f3 > TEST1_1 &
grep "kloop="$i$ -A 1 $File_Name.out1 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f5 > TEST2_1 &
grep "kloop="$i$ -A 1 $File_Name.out1 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f7 > 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 -f2)
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 -f4 | 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 -f2 > 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 eigen_1 &
rm eigen2_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_downspin::kloop kx ky kz:$i2/$Parallel_2"
grep "kloop="$i2$ -A 1 $File_Name.out2 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f3 > TEST1_2 &
grep "kloop="$i2$ -A 1 $File_Name.out2 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f5 > TEST2_2 &
grep "kloop="$i2$ -A 1 $File_Name.out2 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/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/[ÿt ]ÿ+/ÿt/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/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f4 | 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/[ÿt ]ÿ+/ÿt/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_ $Parallel_3`
do
touch eigen_3 &
touch eigen2_3 &
touch TEST1_3 &
touch TEST2_3 &
touch TEST3_3 &
touch TEST4_3 &
touch test3_3 &
touch test4_3 &
touch test5_3 &
wait
echo "Colliner_downspin::kloop kx ky kz:$i3/$Parallel_3"
grep "kloop="$i3$ -A 1 $File_Name.out3 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f3 > TEST1_3 &
grep "kloop="$i3$ -A 1 $File_Name.out3 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f5 > TEST2_3 &
grep "kloop="$i3$ -A 1 $File_Name.out3 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f7 > 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/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f2)
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/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f4 | 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/[ÿt ]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 $File_Name.out4 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f3 > TEST1_4 &
grep "kloop="$i4$ -A 1 $File_Name.out4 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f5 > TEST2_4 &
grep "kloop="$i4$ -A 1 $File_Name.out4 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]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/[ÿt ]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/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f4 | awk '{ OFMT = "%.14P"} {print $1*2}' > test3_4 &
wait
sort -n test3_4 > test4_4
more test4_4 | wc > eigen_4
more eigen_4 | sed 's/[ÿt ]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 $File_Name.out5 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f 3 > TEST1_5 &
grep "kloop="$i5$ -A 1 $File_Name.out5 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f 5 > TEST2_5 &
grep "kloop="$i5$ -A 1 $File_Name.out5 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/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/[ÿt ]ÿ+/ÿt/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/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f 4 | 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/[ÿt ]ÿ+/ÿt/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_donwspin::kloop kx ky kz:Si6/$Parallel_6"
grep "kloop="Si6$ -A 1 $File_Name.out6 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/&t/g' | cut -f3 > TEST1_6 &
grep "kloop="Si6$ -A 1 $File_Name.out6 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/&t/g' | cut -f5 > TEST2_6 &
grep "kloop="Si6$ -A 1 $File_Name.out6 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/&t/g' | cut -f7 > TEST3_6 &
wait
paste TEST1_6 TEST2_6 TEST3_6 > TEST4_6
j6=`expr Si6 + 1`
eif=$(grep "kloop="Si6$ -B 2 $File_Name.out6 | head -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/&t/g' | cut -f2)
k6=`expr Sei6 + 1`
P6=`expr Sei6 + 4`
grep "kloop="Si6$ -A $P6 $File_Name.out6 | grep "kloop="Si6$ -B $k6 | head -n Sei6 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/&t/g' | cut -f4 | 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/[ÿt ]ÿ+/&t/g' | cut -f2 > 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 $Parallel_7`
do
touch eigen_7 &
touch eigen2_7 &
touch TEST1_7 &
touch TEST2_7 &
touch TEST3_7 &
touch TEST4_7 &
touch test3_7 &
touch test4_7 &
touch test5_7 &
wait
echo "Colliner_donwspin::kloop kx ky kz:Si7/$Parallel_7"
grep "kloop="Si7$ -A 1 $File_Name.out7 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/&t/g' | cut -f3 > TEST1_7 &
grep "kloop="Si7$ -A 1 $File_Name.out7 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/&t/g' | cut -f5 > TEST2_7 &
grep "kloop="Si7$ -A 1 $File_Name.out7 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/&t/g' | cut -f7 > TEST3_7 &
wait
paste TEST1_7 TEST2_7 TEST3_7 > TEST4_7
j7=`expr Si7 + 1`
ei7=$(grep "kloop="Si7$ -B 2 $File_Name.out7 | head -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/&t/g' | cut -f2)
k7=`expr Sei7 + 1`
P7=`expr Sei7 + 4`
grep "kloop="Si7$ -A $P7 $File_Name.out7 | grep "kloop="Si7$ -B $k7 | head -n Sei7 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/&t/g' | cut -f4 | 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/[ÿt ]ÿ+/&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_ $klooopmax`
do
touch eigen_8 &
touch eigen2_8 &
touch TEST1_8 &
touch TEST2_8 &
touch TEST3_8 &
touch TEST4_8 &
touch test3_8 &
touch test4_8 &
touch test5_8 &
wait
echo "Colliner_donwspin::kloop kx ky kz:$i8/$klooopmax"
grep "kloop="$i8$ -A 1 $File_Name.out8 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f3 > TEST1_8 &
grep "kloop="$i8$ -A 1 $File_Name.out8 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f5 > TEST2_8 &
grep "kloop="$i8$ -A 1 $File_Name.out8 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/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/[ÿt ]ÿ+/ÿt/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/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f4 | 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/[ÿt ]ÿ+/ÿt/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.energydn
wait
####kloop = max####
touch $File_Name.energydammy
grep "kloop=$Skloopmax$ -A 1 $Outputfile | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 3 > TEST1 &
grep "kloop=$Skloopmax$ -A 1 $Outputfile | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 5 > TEST2 &
grep "kloop=$Skloopmax$ -A 1 $Outputfile | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 7 > TEST3 &
wait
paste TEST1 TEST2 TEST3 > TEST4
ei=$(grep "kloop=$Skloopmax$ -B 2 $Outputfile | head -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 2)
U=`expr Sei + 2`
grep "kloop=$Skloopmax$ -A $U $Outputfile | tail -n Sei | sed 's/[^\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 ]\+/ /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 $File_Name.energydammy
sed -i '1s/^$kloopmax$/ /' $File_Name.energydn
sed -i '1s/^Energy file of BoltzTrap for OpenMX$/ /' $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 ]\+/ /g' | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 2)
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 1 0 0 1" >> $File_Name.struct
sed -i '1s/^Structure file of BoltzTrap for OpenMX$/ /' $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" $Outputfile | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f 6 | awk '{s=(S<0)?-1:1;print int(S0*s*1000+0.5)/1000/s;}')
ElectronicTemperature=$(grep scf.ElectronicTemperature $File_Name.out | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | 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\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" >> $File_Name.intrans_
grep -v '^$' $File_Name.intrans_ > $File_Name.intrans
rm $File_Name.intrans_
echo -e ".intrans file for BoltzTraP has been generated."
echo -e "Conversion has been finished."
echo -e "Directory is $File_Name"
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 $outputfile | tail -n 1 | cut -c 10-20)
klooopmax=`expr $kloopmax - 1`
kloooooopmax=`expr $kloopmax + 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 $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::kloop kx ky kz:$(($Parallel_1))"
grep "kloop="`$i$ -A 1 $File_Name.out1 | tail -n 1 | sed 's/[ ]\+/ /g' | cut -f 3 > TEST1_1 &
grep "kloop="`$i$ -A 1 $File_Name.out1 | tail -n 1 | sed 's/[ ]\+/ /g' | cut -f 5 > TEST2_1 &
grep "kloop="`$i$ -A 1 $File_Name.out1 | tail -n 1 | sed 's/[ ]\+/ /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/[ ]\+/ /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/[ ]\+/ /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/[ ]\+/ /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 $File_Name.out2 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f3 > TEST1_2 &
grep "kloop="$i2$ -A 1 $File_Name.out2 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f5 > TEST2_2 &
grep "kloop="$i2$ -A 1 $File_Name.out2 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /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/[^\t ]\+/ /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/[^\t ]\+/ /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/[^\t ]\+/ /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 $File_Name.out3 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f3 > TEST1_3 &
grep "kloop="$i3$ -A 1 $File_Name.out3 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f5 > TEST2_3 &
grep "kloop="$i3$ -A 1 $File_Name.out3 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f7 > 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/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f2)
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/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f3 | 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/[ÿt ]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 $Parallel_4`
do
touch eigen_4 &
touch eigen2_4 &
touch TEST1_4 &
touch TEST2_4 &
touch TEST3_4 &
touch TEST4_4 &
touch test3_4 &
touch test4_4 &
touch test5_4 &
wait
echo "Colliner::kloop kx ky kz:$i4/$Parallel_4"
grep "kloop="$i4$ -A 1 $File_Name.out4 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f3 > TEST1_4 &
grep "kloop="$i4$ -A 1 $File_Name.out4 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f5 > TEST2_4 &
grep "kloop="$i4$ -A 1 $File_Name.out4 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]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/[ÿt ]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/[ÿt ]ÿ+/ÿt/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/[ÿt ]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_ $Parallel_5`
do
touch eigen_5 &
touch eigen2_5 &
touch TEST1_5 &
touch TEST2_5 &
touch TEST3_5 &
touch TEST4_5 &
touch test3_5 &
touch test4_5 &
touch test5_5 &
wait
echo "Colliner::kloop kx ky kz:$i5/$Parallel_5"
grep "kloop="$i5$ -A 1 $File_Name.out5 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/&#t/g' | cut -f3 > TEST1_5 &
grep "kloop="$i5$ -A 1 $File_Name.out5 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/&#t/g' | cut -f5 > TEST2_5 &
grep "kloop="$i5$ -A 1 $File_Name.out5 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/&#t/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/[^\t ]\+/&#t/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/[^\t ]\+/&#t/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/[^\t ]\+/&#t/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_ $Parallel_6`
do
touch eigen_6 &
touch eigen2_6 &
touch TEST1_6 &
touch TEST2_6 &
touch TEST3_6 &
touch TEST4_6 &
touch test3_6 &
touch test4_6 &
touch test5_6 &
wait
echo "Colliner::kloop kx ky kz:$i6/$Parallel_6"
grep "kloop="$i6$ -A 1 $File_Name.out6 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f3 > TEST1_6 &
grep "kloop="$i6$ -A 1 $File_Name.out6 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f5 > TEST2_6 &
grep "kloop="$i6$ -A 1 $File_Name.out6 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f7 > 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 ]\+/ /g' | cut -f2)
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 ]\+/ /g' | cut -f3 | 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 ]\+/ /g' | cut -f2 > 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 $File_Name.out7 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f3 > TEST1_7 &
grep "kloop="$i7$ -A 1 $File_Name.out7 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f5 > TEST2_7 &
grep "kloop="$i7$ -A 1 $File_Name.out7 | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/ /g' | cut -f7 > 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/[ÿt ]ÿ+/ÿt/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/[ÿt ]ÿ+/ÿt/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/[ÿt ]ÿ+/ÿt/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_ $klooopmax`
do
touch eigen_8 &
touch eigen2_8 &
touch TEST1_8 &
touch TEST2_8 &
touch TEST3_8 &
touch TEST4_8 &
touch test3_8 &
touch test4_8 &
touch test5_8 &
wait
echo "Colliner::kloop kx ky kz:$i8/$klooopmax"
grep "kloop="$i8$ -A 1 $File_Name.out8 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f3 > TEST1_8 &
grep "kloop="$i8$ -A 1 $File_Name.out8 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/g' | cut -f5 > TEST2_8 &
grep "kloop="$i8$ -A 1 $File_Name.out8 | tail -n 1 | sed 's/[ÿt ]ÿ+/ÿt/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/[ÿt ]ÿ+/ÿt/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/[ÿt ]ÿ+/ÿt/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/[ÿt ]ÿ+/ÿt/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 $File_Name.energydammy
grep "kloop="Skloopmax$ -A 1 $Outputfile | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/&/' | cut -f3 > TEST1 &
grep "kloop="Skloopmax$ -A 1 $Outputfile | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/&/' | cut -f5 > TEST2 &
grep "kloop="Skloopmax$ -A 1 $Outputfile | tail -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/&/' | cut -f7 > TEST3 &
wait
paste TEST1 TEST2 TEST3 > TEST4
ei=$(grep "kloop="Sklooopmax$ -B 2 $Outputfile | head -n 1 | sed 's/[^\t ]\+/&/' | cut -f2)
U=`expr $ei + 2`
grep "kloop="Skloopmax$ -A $U $Outputfile | tail -n $ei | sed 's/[^\t ]\+/&/' | cut -f3 | awk '{ OFMT = "%.14f"} {print $1*2}' > test3 &
wait
sort -n test3 > test4
more test4 | wc > eigen
more eigen | sed 's/[^\t ]\+/&/' | 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 $File_Name.energydammy
sed -i "1s/^$Sklooooooopmax\n/" $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 ]\+/&/' | 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 ]\+/&/' | 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 1 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 Soutputfile | tail -n 1 | sed 's/[¥t ]¥+/¥t/g' | cut -f 6 | awk '{ OFMT = "%.14f" } {print $1*2}')
Electron_number=$(grep "Number of States" Soutputfile | sed 's/[¥t ]¥+/¥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 ]¥+/¥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 "¥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 &
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. Miyata**, 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. Miyata**, T. Tanaka, and K. Fukuda, Journal of Electronic Materials, (Accepted, 2016).
3. S. Nishino, **M. Miyata**, K. Ohdaira, M. Koyano, T. Takeuchi, Journal of Electronic Materials **45**, 1821–1826 (2016).
4. M. Singh, **M. Miyata**, 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. Miyata**, 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. Miyata**, 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. Miyata**, 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. Miyata**, 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. Miyata**, and Mikio Koyano, India-Japan Bilateral Conference BICON-2015 (Utsav Auditorium Biyani Girls College, Vidhyadhar Nagar, Jaipur, India). **<招待講演>**
4. **M. Miyata**, T. Ozaki, S. Nishino, and M. Koyano, The 34th International Conference on Thermoelectrics, (June 28-July 2, 2015, Dresden, Germany).
5. **M. Miyata**, 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. Miyata**, The 2nd OpenMX developer's meeting in KAIST (2016).
7. A. Ito, C. Shijimaya, K. Higashimine, **M. Miyata**, 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. Miyata**, 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. Miyata**, 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. Miyata**, S. Nishino, T. Tanaka, and K. Fukuda, The 34th International Conference on Thermoelectrics, (June 28-July 2, 2015, Dresden, Germany).
11. S. Nishino, **M. Miyata**, 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