

ABCAP を用いた熱起電力の計算

浜田典昭

東京理科大学工学部物理学科

〒278-8510 野田市山崎 2641

全電子状態計算プログラム「All electron Band structure CAAlculaion Package (ABCAP)」abcap0503 の使用法について説明する。プログラムについてのやや詳しい解説は「計算機マテリアルデザイン入門」[1] を見ていただきたい。ここでは、 Mg_2Si を例にバンド計算の手順を簡単に述べた後、熱起電力の計算法と計算結果を紹介する。バンド計算で得られた波動関数とバンド構造を用いて、Boltzmann 方程式に基づいて輸送係数を評価するが、ドーピングはリジッドバンドの範囲で取り扱う。

1 準備

プログラムは、ディレクトリ abcap0503 以下に収められ、これを使うにはいくつかの環境変数の設定が必要である。

1.1 ディレクトリ構成

src/	ソースファイル	bin/	実行ファイルの格納
data/	データファイル	lib/	オブジェクトモジュール (.a) モジュールファイル (.mod)
samples/	計算例	include/	インクルードファイル (.h)

1.2 環境変数の設定例

カレントディレクトリを path に入れ、環境変数 ABCAP にプログラムパッケージのあるディレクトリをセットする。

```
tcmath
set path=(. $path)
setenv ABCAP /home/band/abcap0503
```

また、コンパイラの名前などを次の例にならってそれぞれの環境変数に入れる。

```
setenv FC_TYPE gen
setenv FC ifort
setenv FO "-static -save -Vaxlib"
setenv MPIFC mpif90
setenv MPIFO "-static -save -Vaxlib"
```

2 バンド計算の手順

2.1 計算用ディレクトリの設定

一つの計算に付き一つのディレクトリを作る。たとえば、次のようなコマンドを入力する。

```
mkdir Mg2Si
cd Mg2Si
$ABCAP/samples/Setnew.sh
```

このようにして、例題のディレクトリ \$ABCAP/samples/LaMnO3c_f_5/ および data ディレクトリ から、計算に必要なファイル (.data, .sh) を計算ディレクトリにコピーする。入力ファイル (.data) を修正して目的の物質を計算するが、修正せずに実行すると例題「強磁性立方晶 LaMnO₃」が走る。

2.2 実行順序

計算用ディレクトリの下で

H

とコマンドを打つと、以下のような計算手順が画面に出る。

```
-----  
(0) (ab_prp.data, atom.data)    ab_prp.sh  
(1) (ab_input.data)             ab_in.sh  
-----  
(2) cd flapw; Set.sh; cd ../  
(3) (ab_input.data)             f105.sh  
-----  
(4a) (bn_atps.data) bn_atps.sh (p3_atps.data) p3_atps.sh  
-----gs plot.ps  
(4b) (bnpl.data)      bnpl.sh  
-----gs plot.ps (plot1.ps, plot2.ps)  
(4c) (bn_pdos.data) bn_pdos.sh (p2_dos.data) p2_dos.sh  
-----gs plot.ps (plot1.ps, plot2.ps)  
-----
```

番号の順に実行する。ファイル名.data の内容を編集し、ファイル名.sh を実行する。a, b, c, ... で区別されたものの順番は任意である。なお、コマンドスクリプトファイルには拡張子.sh が付いている。

ディレクトリ src/abc_p にあるプログラムはパラメータ文を含んでおり、計算する物質に応じてコンパイルし直す必要がある。これが上記 (2) であるが、小さな系を計算する場合はすでに ディレクトリ bin にある実行ファイルを使うことができる。この場合は、(2) は行わず、次の (3') を行う。すなわち、

```
-----  
(3') (ab_input.data)             f104.sh  
-----
```

である。

以下、「ホタル石構造 Mg₂Si」の例に沿って、それぞれのジョブを説明する。

2.3 ab_prp.sh

入力ファイル ab_prp.data

```
-----  
abcap-ab_prp.data
```

```
0                                     !jpr
```

```

Mg2Si (Fm-3m)
lattice parameter -2----*----3----*----4----*----5----*----6----*----7
 6.35 6.35 6.35 90.0 90.0 90.0      !a,b,c[A], alpha,beta,gamma[degree]
space group      -2----*----3----*----4----*----5----*----6----*----7
 3   2   3   0      !idim, il(r,h,s,f,b,oz,ox,oy),ngen,inv
    5   0 1  0 1  0 1      !igen,jgen(2,3)
   19  0 1  0 1  0 1      !igen,jgen(2,3)
   25  0 1  0 1  0 1      !igen,jgen(2,3)
kinds of atoms  -2----*----3----*----4----*----5----*----6----*----7
 2      !# of kinds
 1  0.25      0.25      0.25      Mg      !jpos,position,name
 1  0.0       0.0       0.0       Si      !jpos,position,name
magnetic state  -2----*----3----*----4----*----5----*----6----*----7
 0      !jmag(0,1,2)
totally symmetric basis set -3----*----4----*----5----*----6----*----7
 32.0  6      !cut-off energy [Hr],Lmax
k-points (# of division) ---3----*----4----*----5----*----6----*----7
 12 12 12      !nx,ny,nz
iteration      -2----*----3----*----4----*----5----*----6----*----7
 4  6  0.05  0.05      !method, n-method, pmix, amix
!----*----1----*----2----*----3----*----4----*----5----*----6----*----7
-----

```

- 1行目はファイルのヘッダー（abcap-に続いてファイル名）
- 4行目以降の、lattice, space, kinds, magnetic, totally, k-points などのキーワードはデータの属性を表し、最初の4文字がプログラムにより読まれ、判断される。これらのキーワードに続く一固まりのデータ（データブロック）はこのような形式に書かれていなければならない。データブロックは互いに順番を換えても良い。

データファイルとして atom.data が必要であるが、これはデータベースとして与えられている data/atom0.data から初めにコピーされている。たとえば、Si に対しては、

```

-----
Si
14.0  5  28.086  2.0
100 200 210 305 315
1.0 1.0 3.0 1.0 1.0
1.0 1.0 3.0 1.0 1.0
-----

```

という内容を持っている。2行目最後の数字がMT球の半径 [Bohr] である。3行目の三桁の数字を nlp と書くと、 n が主量子数、 l が角運動量、 p が動径波動関数設定条件パラメータである。 $p = 0$ はそれをコアとして扱うことを意味する。 $p \neq 0$ の shell は価電子としてバンド計算される。最後の2行が up-spin と down-spin の占有数である。

ab_prp.sh を実行すると、以下で使う `ab_input.data` ファイルが作られる。標準的なことをするのであれば、データファイル `ab_input.data` は編集しなくてよい。

2.4 ab_in.sh

ab_in.sh では、次の 5 個のプログラムが走る。

ab_in : 全対称基底関数を作り、`a_spw.dta` と `c_ssw.dta` に書く。
ab_inch: 原子の電子状態を計算し、その重ね合わせとして初期電子密度を作る。
ab_kpgn: 計算すべき k 点を生成し、ファイル `a_kp0.dta`, と `a_kp2.dta` に書く。
ab_size: 計算に必要なサイズを計算し、
 ファイル `f_size0.dta`, `f_size1.dta`, `para.inc`, `para1.inc`. に書く。
ab_ospw: MT 球間の全対称基底関数の重なり積分を計算し、`f_ospw.dtb` に書く。
ここで、`.dta` はアスキーファイル、`.dtb` はバイナリーファイルを表す。

2.5 fl05.sh

計算ディレクトリ下のディレクトリ `flapw` において、`Set.sh` を実行すると、この系に対応したパラメータ (`para.inc`, `para1.inc`) で、コンパイル・リンクが行われる。その後、ディレクトリを一つ上がり計算ディレクトリに戻る。

`fl05.sh` (または、`fl04.sh`) により繰り返し計算が行われる。

`fl05.sh` 繰り返しの回数はこのファイルの中の変数 `ITER_MAIN` に
 指定する。たとえば、`set ITER_MAIN = 16` で 16 回の繰り返
 し計算をする。この中では次のプログラムが走る。
`fl_pot` : 密度汎関数理論に基づきポテンシャルを計算する。
`fl_bnd` : 内殻電子および価電子の固有状態を計算する。
`fl_chg` : 電子密度を計算する。
`fl_ptuj`: +U 計算をするとき、軌道に依存するポテンシャルを計算する。
`fl_pot` : 全エネルギーを計算する。
`fl_mx5`: 入力と出力の電子密度の差を計算し、次の入力電子密度を決める。

`check.sh` コマンド

`fl05.sh` を実行した後、`check.sh` を実行すると、繰り返し計算の最後の数回の結果が画面に表示される。画面に現れたものの中で、`whole cell` とあるのが、繰り返し一回毎の入出力の電子密度分布の差 [electrons/a.u.³] であり、 10^{-5} 程度になるとかなり収束しており、 10^{-7} 程度になると全エネルギーの 10^{-6} [Hr] の桁が動かなくなる。必要な物理量の収束が達成されるまで、`fl05.sh` を繰り返す。

`f.ef.dta` ファイル (計算結果)

```
-----  
abcap-ef[Hr]:  Fermi-level, dos, vale, band-E (/spin)  
0.1411392551042975E+00          1   28  
4           4           28      # of fully-occ. bands, # of occ. bands  
0.0000000000E+00  0.4000000000E+01  0.4498946643E-02 spin=1  
-----
```

2行目はフェルミ準位である。3行目は、4番目までのバンドが full に詰まっていることを示している。

2.6 結晶構造の描画

bn_atps.sh を実行することにより中間ファイル p3_atps.data と p3_atps.dta が得られ、これらに基づいて p3_atps.sh を実行することにより結晶構造の図がファイル plot.ps にポストスクリプト言語で書かれる。ghostscript(gs) コマンド や ポストスクリプトプリンタにより描画することができる。

2.7 バンド構造の描画

bnpl.sh を実行することにより、バンド構造 (E-k カーブ) が得られる。出力はポストスクリプトファイル plot.ps である。(磁性体の場合には plot1.ps と plot2.ps に出力される。)

2.8 状態密度の描画

bn_pdos.sh に続いて p2_dos.sh を実行する。出力はポストスクリプトファイル plot.ps である。(磁性体の場合には plot1.ps と plot2.ps に出力される。)

描画例を図 1 に示す。

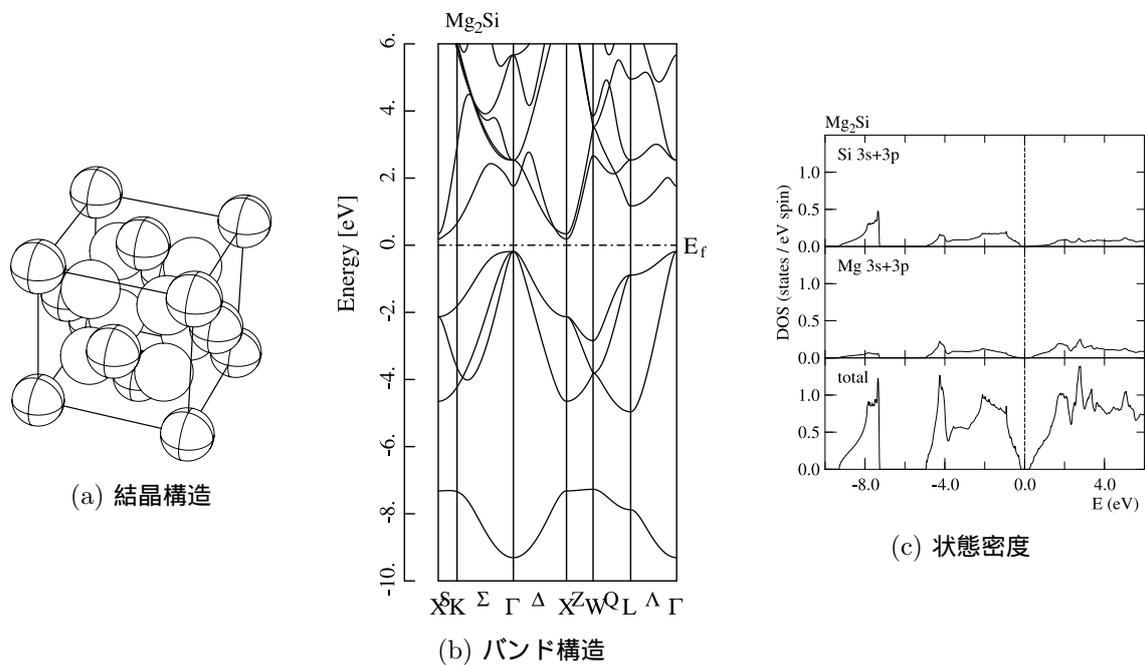


図 1 Mg₂Si

3 輸送係数の計算

FLAPW バンド計算によって得られた波動関数 ψ_{kn} を用いて電子の速度を

$$\mathbf{v}_{kn} = \left\langle \psi_{kn} \left| \frac{\mathbf{p}}{m} \right| \psi_{kn} \right\rangle, \quad (1)$$

により計算する。ここで、 p は運動量、 m は電子質量であり、 k は結晶波数、 n はバンドの番号である。輸送係数を特徴づける量としては、等エネルギー面上で定義された速度テンソル

$$W(\epsilon) = \sum_n \frac{\Omega_c}{(2\pi)^3} \int \mathbf{v}_{kn} \mathbf{v}_{kn} \frac{dS_\epsilon}{\hbar |\mathbf{v}_{kn}|} \quad (2)$$

が重要である。これを Density of Velocity Tensor (DOV) と名付けることにする。この計算はテトラヘドロン法を用いて比較的簡単に実行できる。

ボルツマン方程式に従って輸送係数を求めるにあたって、緩和時間近似を用い、さらに緩和時間が k や n に依らない、すなわち

$$\tau_{kn} = \tau (= \text{constant}) , \quad (3)$$

と仮定する。

速度テンソルを

$$M^{(0)}(T, \mu) = \int \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) W(\epsilon) d\epsilon \quad (4)$$

で、また、エネルギー輸送テンソルを

$$M^{(1)}(T, \mu) = \int \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) W(\epsilon) (\epsilon - \mu) d\epsilon . \quad (5)$$

で定義すると、電気伝導度テンソル σ とゼーベックテンソル S は

$$\sigma = e^2 \tau M^{(0)} \quad (6)$$

$$S = -\frac{1}{eT} M^{(0)-1} M^{(1)} \quad (7)$$

によって計算することができる。緩和時間一定の仮定はかなり乱暴なものであるが、これによりゼーベックテンソルは”パラメータなし”の計算となる。

3.1 ゼーベック係数の計算手順

バンド計算をしたディレクトリ Mg2Si の一つ上のディレクトリで、

```
$ABCAP/samples/Setcond.sh Mg2Si
```

とコマンドを打つと、新しいディレクトリ Mg2Si.c が作成され、

```
./Mg2Si/ と
```

```
$ABCAP/samples/LaMnO3c_f_5_c0/
```

から輸送係数の計算に必要なファイルが Mg2Si.c の下にコピーされる。この Mg2Si.c の下に移動し、

```
H
```

とコマンドを打つと、以下の計算手順が画面に出る。

```
-----
(0) (bn_scis.data)  bn_scis.sh  (do this just once)
                        bngap.sh   !optical gap
-----
(1) (wpw0.data)    wpw0.sh    !<w|p|w>
    (bn_p2.data)   bn_p2.sh   !equi-energy velocity <v_i*v_j>
```

```
(a) (p2_p2.data)  p2_p2.sh    ! W vs. energy
(b) (p2_p2n.data) p2_p2n.sh  ! W vs. number of electrons
```

```
-----
(2) (bn_dope.data) bn_dope.sh !bands at the fermi energy
    (bnpl.data)    bnpl.sh    !E-k curve
    (wpw1.data)    wpw1.sh    !<w|p|w>
    (bn_cond.data) bn_cond.sh !Fermi velocity <v_i*v_j>
```

```
-----
(3) for semiconductors
```

```
(bn_ef.data)  bn_ef.sh    !Fermi level
(bnpl.data)   bnpl.sh    !E-k curve
(wpw1.data)   wpw1.sh    !<w|p|w>
(bn_condI.data) bn_condI.sh !Fermi velocity <v_i*v_j>
```

ここで、(0) はバンドギャップを調節 (scissors operation) するもので、(1) は DOV を評価するものであり、(2) はゼーベックテンソルを計算するものである。(3) は半導体専用で、リジッドバンドの範囲ではあるが、ドーピングの効果を効率よく評価することができる。ここでは、(0) と (3) のみ説明する。

3.1.1 手順 (0)

密度汎関数理論によるバンド計算は現在のところバンドギャップを正しく計算できないことが多いので、バンドギャップを実験に合わせて補正する必要がある。そのための入力ファイルは

```
bn_scis.data
-----
5  0.2  i-conduction-band, scissors[eV] (for up  spin)
5  0.2  i-conduction-band, scissors[eV] (for down spin)
```

である。LDA による Mg_2Si のバンドギャップの計算値は 0.173eV である。実験値は温度に依存するがこの値より約 0.2eV 大きい。上記の入力は伝導電子バンド (5 番目のバンド以上) を 0.2eV だけ平行移動することを意味する。スピン毎に行えるが非磁性の場合には上段のデータを用いる。

bn_scis.sh を実行した結果、fundamental gap と optical gap がどのように修正されたか見るために、bngap.sh を走らせる。その結果はファイル bngap.log に書かれる。

3.1.2 手順 (3)

bn_ef.sh は手順 (0) でバンドギャップを調節した時に、フェルミ準位をバンドギャップの中央に持つてくるために行い、bnpl.sh でバンド構造図を描くことによりそれを確認する。

wpw1.sh によりバンドの各点 (kn) における速度の計算をする。そのための入力ファイルが

```
wpw1.data ファイル
-----
-3  3      bnbgn+, bnend+  (spin up)
-3  3      bnbgn+, bnend+  (spin down)
```

であり、フェルミ準位より下3番目のバンドから上3番目のバンドまで速度を計算することを示す。価電子バンドと伝導電子バンドの混み具合を考慮して適当に調節する。

bn_condI.sh により、リジッドバンドを仮定してキャリアドーピングを行い、ゼーベックテンソルを計算する。入力ファイルは

```
-----
abcap-bn_condI.data
0.0 1.0 1.0 rho(0K)[microhm*m], rho(300K)[microhm*m], exponent
2 ndope
-0.001 0.001 doping levels [electron-number/cell]
-----
```

の形をしている。複数個のドーピングレベルで計算でき、この例では基本単位胞あたり 0.001 個のホールと電子をドーピングした計算がそれぞれ行われる。

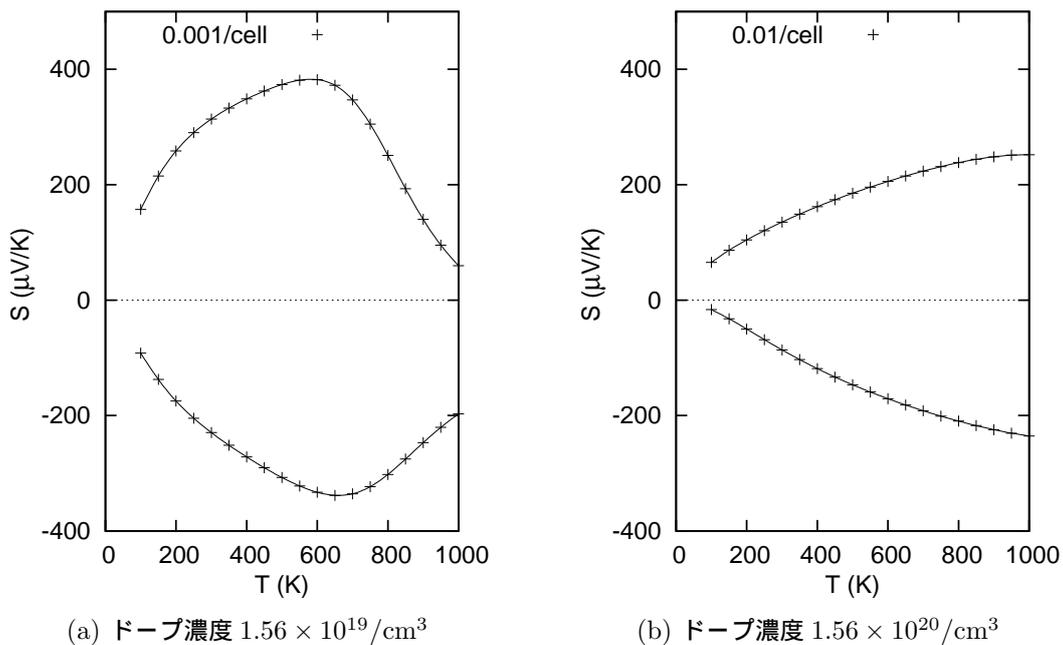
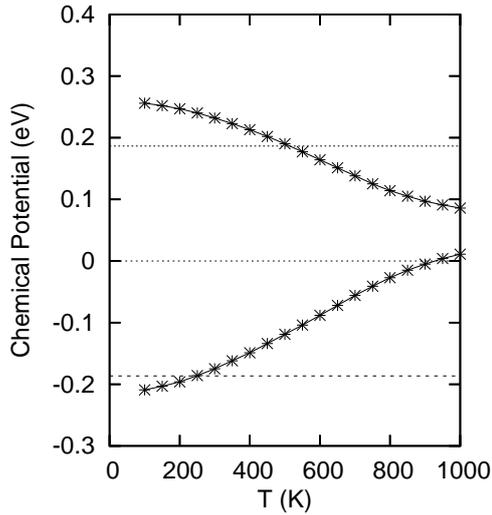


図2 Mg₂Si のゼーベック係数の温度依存性。4 種類のドーピング濃度について示した。

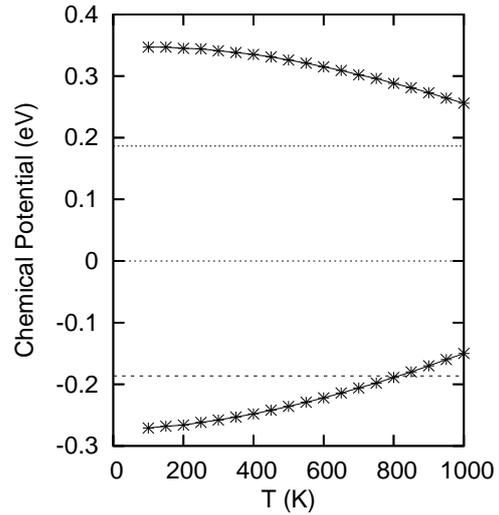
3.2 計算結果

図2にゼーベック係数の温度依存性を示した。ドーピング濃度が小さいときは低温でゼーベック係数は大きくなるが、高温でゼーベック係数が大きく落ち込む。ドーピング濃度が大きくなるとゼーベック係数の絶対値は、低温で小さくなるが、高温まで上昇し続ける。したがって、高温で働く熱電素子を作るにはドーピング濃度を大きくする必要がある。

こうした温度依存性の原因を調べるために、図3に化学ポテンシャルの温度依存性を示した。ドーピング濃度が小さいときは、高温になると $\pm 0.1765\text{eV}$ のバンドギャップの中に化学ポテンシャルが落ち込んで来る。これは全電子数を保存するように化学ポテンシャルが調節されるため、半導体に限らず金属の場合でもバンド端から化学ポテンシャルが外れる現象は一般に見られる。これが高温でゼーベック係数が頭打



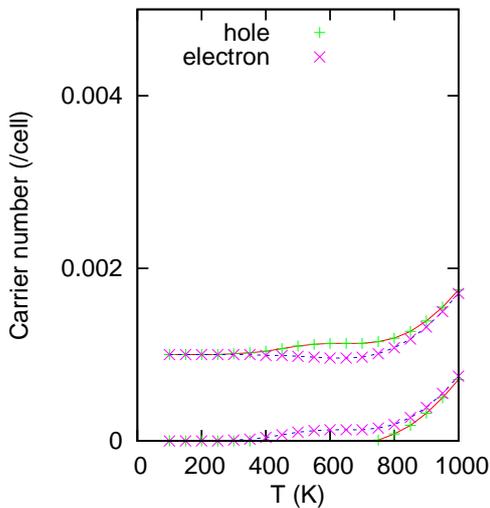
(a) ドープ濃度 $1.56 \times 10^{19}/\text{cm}^3$



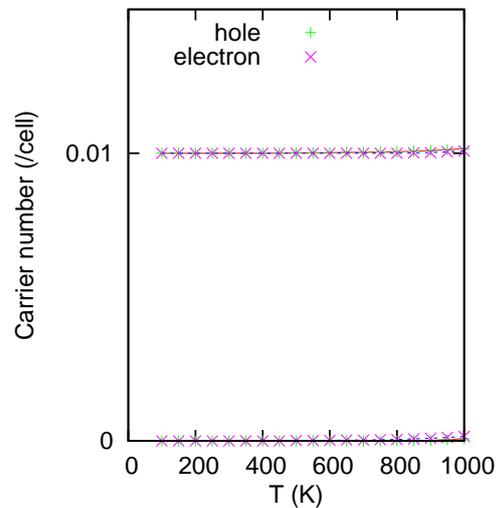
(b) ドープ濃度 $1.56 \times 10^{20}/\text{cm}^3$

図3 Mg₂Si の化学ポテンシャルの温度依存性。4種類のドープ濃度について示した。

ちになる原因である。



(a) ドープ濃度 $1.56 \times 10^{19}/\text{cm}^3$



(b) ドープ濃度 $1.56 \times 10^{20}/\text{cm}^3$

図4 Mg₂Si のホール濃度と電子濃度の温度依存性。4種類のドープ濃度について示した。

バンドギャップが小さな半導体では、高温でゼーベック係数の絶対値は温度上昇と共に急激に落ち込む。この原因を見るために、図4にホール濃度と電子濃度それぞれの温度依存性を示した。化学ポテンシャルがバンドギャップの中に入ってくると、逆符号のキャリアが急速に増して、ゼーベック係数も急速に落ち込むことになる。

実際のMg₂Siでは、バンドギャップが高温に向かって小さくなるので、高温でのゼーベック係数の変化は上記の計算よりさらに大きい。詳しい実験との比較は、文献[2]を見ていただきたい。

参考文献

- [1] 浜田典昭, 「笠井・赤井・吉田編: 計算機マテリアルデザイン入門 (大阪大学出版会, 2005)」第7章 (基礎編および応用編) .
- [2] M. Akasaka, T. Iida, A. matsumoto, K. Yamanaka, Y. Takanashi, T. Imai, and N. Hamada, J. Appl. Phys. 104 (2008) 013703.