

Metody ab initio w fizyce ciała stałego

Laboratorium 7

Gabriel Kuderowicz

7 stycznia 2026

1 Cel

Na dzisiejszych laboratoriach nauczymy się jak obliczać funkcje transportowe za pomocą pakietu BoltzTraP i Quantum Espresso na przykładzie półprzewodnika PbTe.

2 Wprowadzenie

2.1 Własności transportowe

Półklasyczna teoria Boltzmannowa pozwala obliczyć własności transportowe na podstawie struktury pasmowej $\epsilon_{i\mathbf{k}}$ z DFT. Wyznamy je korzystając z pakietu BoltzTraP.

Gęstość prądu \mathbf{j} w obecności pola elektrycznego \mathbf{E} , magnetycznego \mathbf{B} i gradientu temperatury ∇T może być zapisana za pomocą tensorów przewodnictwa:

$$j_i = \sigma_{ij} E_j + \sigma_{ijk} E_i B_j + v_{ij} \nabla_j T + \dots, \quad (1)$$

które mają postać:

$$\sigma_{\alpha\beta}(i, \mathbf{k}) = e^2 \tau_{i\mathbf{k}} v_\alpha(i, \mathbf{k}) v_\beta(j, \mathbf{k}), \quad (2)$$

$$\sigma_{\alpha\beta\gamma}(i, \mathbf{k}) = e^3 \tau_{i\mathbf{k}}^2 \epsilon_{\gamma uv} v_\alpha(i, \mathbf{k}) v_u(j, \mathbf{k}) M_{\beta u}^{-1}(i, \mathbf{k}), \quad (3)$$

gdzie $\epsilon_{\gamma uv}$ oznacza symbol Levi-Civity, a $v_\alpha(i, \mathbf{k})$ jest prędkością grupową:

$$v_\alpha(i, \mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon_{i\mathbf{k}}}{\partial k_\alpha}. \quad (4)$$

Czas relaksacji $\tau_{i\mathbf{k}}$ w ogólności zależy od wektora falowego i indeksu pasma, ale w praktyce najczęściej stosuje się przybliżenie stałego czasu relaksacji, które często dobrze się sprawdza.

Całkując po wszystkich N wektorach falowych otrzymuje się tak zwaną funkcję transportową:

$$\sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) = \frac{1}{N} \sum_{i, \mathbf{k}} \sigma_{\alpha\beta}(i, \mathbf{k}) \frac{\delta(\epsilon - \epsilon_{i\mathbf{k}})}{d\epsilon}, \quad (5)$$

z której można obliczyć makroskopowo mierzalne przewodnictwo elektryczne:

$$\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) \left[-\frac{\partial f_\mu(T, \epsilon)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon, \quad (6)$$

gdzie $f_\mu(T, \epsilon)$ jest rozkładem Fermiego Diraca, a Ω jest objętością komórki prymitywnej.

Z kolei współczynnik Seebecka oblicza się z:

$$S_{ij} = E_i(\nabla_j T)^{-1} = (\sigma_{\alpha i})^{-1} v_{\alpha j}, \quad (7)$$

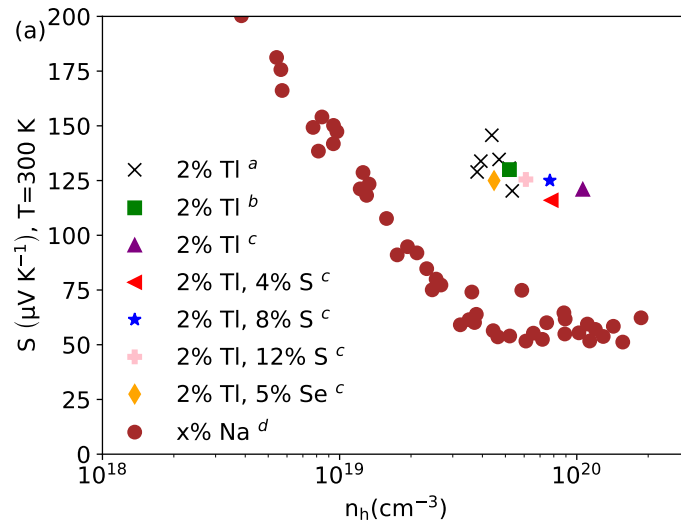
$$v_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{eT\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon)(\epsilon - \mu) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T, \epsilon)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon. \quad (8)$$

2.2 PbTe

PbTe krystalizuje w strukturze regularnej ściennie centrowanej typu NaCl. Jest półprzewodnikiem z wąską przerwą pasmową i słynie z dużej wydajności termoelektrycznej. Możliwość jego praktycznego zastosowania w konwersji traconego ciepła na energię elektryczną sprawia, że ten materiał jest intensywnie badany od ponad 50 lat.

Okazuje się, że PbTe domieszkowany talem (Tl podstawiany w miejsce Pb jest domieszką dziurową) ma znacznie zmienione własności. Tl jest tak zwaną domieszką rezonansową, która powoduje silny wzrost współczynnika Seebecka w porównaniu do domieszek nierezonansowych (na przykład Na) co pokazują rys. 1.

Ponadto $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$ staje się nadprzewodnikiem z $T_c = 1.5$ K przy optymalnym domieszkowaniu $x = 1.4$ %, co jest zaskakujące z powodu bardzo małej gęstości stanów na poziomie Fermiego (rzędu 0.1 eV^{-1}).



Rysunek 1: Eksperymentalne wartości współczynnika Seebecka (w $T=300$ K) PbTe w funkcji koncentracji dziur. Pb jest domieszkowany Tl lub Na oraz w części próbek dodatkowo Te jest podstawiany przez S i Se.

3 Do zrobienia

Przygotowane pliki wejściowe do Quantum Espresso znajdują się w `/home/magazyn/fcs_przyklady` pod nazwą `PbTe_inputs.tgz`. Wpisane stałe sieci są już po relaksacji.

Stwórzmy nowy folder, wejdźmy do niego, skopiujmy tam paczkę i wypakujmy ją za pomocą `tar xf PbTe_inputs.tgz`.

3.1 Cykl samouzgodniony

Uruchamiamy go wpisując

```
nohup mpirun -np 2 /home/software/qe-7.4.1/bin/pw.x < PbTe_scf.in > PbTe_scf.out &
```

Od razu przejdźmy do folderu `so` i puśćmy obliczenia ze sprzężeniem spin-orbita (SOC).

Następnie sprawdźmy szerokości przerwy pasmowej wyszukując energię najwyższego obsadzonego stanu

```
grep "highest" PbTe_scf.out
```

Porównajmy je z eksperymentalną wartością $E_g = 0.32$ eV.

3.2 Gęstość stanów

Najpierw policzymy strukturę elektronową bez SOC. Wykonujemy obliczenia nie-samouzgodnione na gęstszej siatce

```
nohup mpirun -np 2 /home/software/qe-7.4.1/bin/pw.x < PbTe_nscf.in > PbTe_nscf.out &
```

Proszę zwrócić uwagę na parametr `verbosity="high"`, który jest potrzebny żeby BoltzTraP mógł wykorzystać wyniki obliczeń z Quantum Espresso zebrane w outputcie **PbTe_nscf.out**.

Następnie liczymy całkowitą gęstość stanów

```
nohup mpirun -np 2 /home/software/qe-7.4.1/bin/dos.x < PbTe_dos.in > PbTe_dos.out &
```

3.3 Struktura pasmowa

Wykonujemy obliczenia na zadanej ścieżce punktów do pasm

```
nohup mpirun -np 2 /home/software/qe-7.4.1/bin/pw.x < PbTe_bands1.in > PbTe_bands1.out &
```

a następnie pasma

```
nohup mpirun -np 2 /home/software/qe-7.4.1/bin/bands.x < PbTe_bands2.in > PbTe_bands2.out
```

3.4 Obliczenia z uwzględnieniem SOC

Wykonajmy obliczenia gęstości stanów i pasm, ale tym razem w folderze `so` z uwzględnieniem SOC. Łącznie powinny zająć ok. pół godziny, więc można je zebrać do skryptu i puścić w tle.

3.5 Obliczenia funkcji transportowych

Pakiet BoltzTraP przyjmuje konwencję nazw taką jak WIEN2k, czyli pierwsza część nazwy pliku musi być taka jak nazwa folderu. Obliczoną strukturę elektronową mamy w pliku `PbTe_nscf.out`. BoltzTrap jest zainstalowany w **/home/software/boltztrap-1.2.5**

Stwórzmy folder **transport**, w których wykonamy obliczenia dla temperatur 300, 600 i 900 K. Następnie przekopiujemy plik **PbTe_nscf.out** do tego folderu i zmienimy jego nazwę na **transport.nscf.out**.

Potrzebujemy jeszcze raz zobaczyć energię ostatniego obsadzonego stanu (to będzie E_f w komendzie poniżej). Przygotujmy obliczenia za pomocą skryptu (parametr `transport to case` - nazwa folderu, a `pw` odnosi się do obliczeń z `pw.x` w Quantum Espresso)

```
python2 /home/software/boltztrap-1.2.5/util/qe2boltz.py transport pw Ef 0
```

Następnie zadajmy nowy zakres temperatur w pliku **transport.intrans** - trzeba podstawić 900.0 300.0 w linii z **# Tmax, temperature grid**.

Obliczenia uruchamiamy za pomocą (uwaga na wielkość liter)

```
nohup /home/software/boltztrap-1.2.5/src/x_trans BoltzTraP &
```

Uwaga Obliczenia z SOC wymagają zmiany nazwy pliku case.energy na case.energyso oraz dodania flagi -so przy wywołaniu x_trans, czyli należy

```
python2 /home/software/boltztrap-1.2.5/util/qe2boltz.py case pw Ef 0
mv case.energy case.energyso
nohup /home/software/boltztrap-1.2.5/src/x_trans BoltzTraP -so &
```

3.6 Wyniki obliczeń transportowych

W pliku transport.condtens mamy teraz kolumny z:

- Ef : potencjał chemiczny μ
- T : temperatura
- N : liczba nośników ($N > 0$ dla domieszek dziurowych i $N < 0$ dla domieszek elektronowych), która po podzieleniu przez objętość komórki prymitywnej jest koncentracją nośników:

$$N[e/u.c] = c[e/cm^3] \cdot V[cm^3/u.c.] = c[e/cm^3] \cdot V[a_B^3/u.c.]/(0.529 \cdot 10^8)^3 =$$

$$= 6.755 \cdot 10^{-24} c[e/cm^3] \cdot V[a_B^3/u.c.]$$
 Zatem koncentrację w $[e/cm^3]$ można przeliczyć $c[e/cm^3] = N[e/u.c]/(V[a_B^3/u.c.] \cdot 6.755 \cdot 10^{-24})$
 Objętość komórki prymitywnej znajdziemy w wynikach obliczeń pw.x za pomocą komendy `grep "unit-cell volume" transport.nscf.out`
- $cond(x, x')$: 9 column odpowiadających tensorowi przewodnictwa podzielonemu przez czas życia

$$cond(x, x') = \frac{\sigma_{\alpha\beta}(T;Ef)}{\tau}$$
- $seebeck(x, x')$: 9 column odpowiadających tensorowi wsp. Seebecka $S_{\alpha\beta}$
- $kappa0(x, x')$: 9 column odpowiadających tensorowi elektronowej części przewodnictwa cieplnego $\kappa_{\alpha\beta}^0$

a w pliku transport.trace są kolejno: Ef, T, N, gęstość stanów na danym potencjale chemicznym DOS(Ef), ślad tensora Seebecka, przewodnictwa, oporności Halla, przewodnictwa cieplnego, ciepła elektronowego, podatności magnetycznej Pauliego w jednostkach

column	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
quantity	μ	T	N	$n(\mu)$	S	σ/τ	R_H	κ^0	c	χ
unit	Ry	K	e/uc	e/uc	V/K	$1/(\Omega \text{ m s})$	m^3/C	$W/(m \text{ K s})$	$J/(mol \text{ K})$	m^3/mol

Ślady tensorów $cond(x, x')$, $seebeck(x, x')$ i $kappa0(x, x')$ są podzielone przez 3.

Wyniki można wygodnie rozdzielić do plików dla kolejnych temperatur za pomocą

```
grep " 300.0000 " transport.trace > transport.trace_300K
grep " 600.0000 " transport.trace > transport.trace_600K
grep " 900.0000 " transport.trace > transport.trace_900K
```

4 Sprawozdanie

Sprawozdanie w formacie pdf proszę przesyłać na teamsach.

W sprawozdaniu należy umieścić:

1. Krótki wstęp, w którym będzie cel wykonanych obliczeń. Proszę krótko opisać efekt Seebecka oraz współczynnik zT charakteryzujący wydajność materiałów termoelektrycznych.
2. Sekcję szczegóły obliczeniowe, w której będzie zawarte:
 - Użyte oprogramowania do obliczeń DFT i własności transportowych.
 - Jaki wybraliśmy pseudopotencjał i funkcjonal wymiennie-korelacyjny.
 - Zoptymalizowane stałe sieci.
 - Jakiej użyliśmy siatki \mathbf{k} do obliczeń SCF i do DOS.
 - Jakich użyliśmy energii odcięcia funkcji falowej $ecutwfc$ i gęstości ładunku $ecutrho$.
3. Sekcję wyniki, w której będzie zawarte:
 - Na jednym rysunku całkowita gęstość stanów bez oddziaływania spin-orbita i z jego uwzględnieniem. Jaki jest jego wpływ?
 - Na jednym rysunku struktura pasmowa bez oddziaływania spin-orbita i z jego uwzględnieniem. Jaki jest jego wpływ? Ile wynosi przerwa pasmowa w obu przypadkach i jak się odnosi do wartości eksperymentalnej?
 - Rysunek (bez SOC) śladu tensora przewodnictwa σ/τ w funkcji potencjału chemicznego dla temperatur 300, 600 i 900 K.
 - Rysunek (bez SOC) śladu tensora współczynnika Seebecka S w funkcji potencjału chemicznego dla temperatur 300, 600 i 900 K.
 - Rysunek (bez SOC) śladu tensora współczynnika Seebecka S w funkcji koncentracji nośników dla temperatur 300, 600 i 900 K. S proszę podać w jednostce $\mu V/K$, a koncentrację podzielić przez objętość komórki prymitywnej i w jednostce $1/\text{cm}^3$.
4. Krótkie podsumowanie, w którym napisać co udało się zrobić i jaki jest wynik pracy.