

[原著論文]

非平衡グリーン関数法を活用した密度汎関数理論に基づく
ナノギャップを有するシリコン・クラスレート・ナノ構造の輸送特性

阿武宏明

山陽小野田市立山口東京理科大学・工学部・電気工学科

Transport Properties of Nanoscale Systems with Nanogap for Silicon Clathrate
on Density Functional Theory and Non-Equilibrium Green's Function Method

Hiroaki ANNO

Department of Electrical Engineering, Sanyo-Onoda City University,
1-1-1 Daigakudori, Onoda 756-0884, Japan
anno@rs.socu.ac.jp

Abstract

Recently, nanostructured materials or nanocomposites, rather than thin films or superlattices, are of increasing interest in creating a new material with high thermoelectric figure of merit. The approach of nanoscale control of materials by introducing nanostructures, such as nanoinclusions, nanointerfaces, etc., may have a significant influence on the transport properties due to the energy filtering effect of the potential barrier at interfaces, or strong scattering effect of phonons and/or carriers at interfaces, whose density increases with decreasing size of structure. On the other hand, it is also of importance to elucidate the mechanism of enhancement in the Seebeck coefficient for nanostructured material systems. The density functional theory (DFT) using non-equilibrium Green's function (NEGF) method may be a powerful tool to calculate the transport properties of nanoscale systems. There are, however, few studies of nanoscale system for thermoelectric clathrates by DFT using NEGF method. Thus, we adopt the DFT using NEGF method to calculate the transport properties of nanoscale system of $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ /nanogap/ $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$, where nanogap acts as a potential barrier, as a model of nanoscale clathrate $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ system, to investigate the effect of nanointerface on the transport properties of thermoelectric clathrates. For $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ /nanogap/ $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ system, the Seebeck coefficient value at E_f is greatly enhanced. The electrostatic potential difference was found to be large at the nanogap for $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ /nanogap/ $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ system. The calculation suggests that the potential barriers at nanointerface, such as grain boundary, have a significant influence on the Seebeck coefficient. We also discuss the effect of nanointerface on the electron and thermal conductance.

Keywords: Thermoelectric power generation, Phonon Glass and Electron Crystal (PGEC), Clathrate, $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$, Electron transport properties, Density functional theory (DFT), Non-equilibrium Green's function (NEGF) method

1. はじめに

エネルギーの有効かつ効率的利用は重要である。産業プロセス排熱、運輸排熱、LNG 冷熱、自然熱など様々な未利用熱を有効利用するための技術開発の要求は年々高まっている。さらに、IoT や AI 等を活用したシステムの普及・発展において、トリリオンセンサネットワークの実現の期待が大きいが、その要素技術として、環境にある様々なエネルギーを電気に変換する発電技術、つまり環境発電による自立電源の実用化が必須とされている¹⁾。このような社会的背景の中、ゼーベック効果を活用した固体電子素子による熱を直接電気に変換する熱電発電が注目されている²⁾。熱電発電素子に利用する材料に求められる特性は、高いゼーベック係数 S と高い導電率 σ 、低い熱伝導率 κ であり、無次元熱電性能指数 $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ (T は絶対温度) が高いものがよい。

本研究では、中・高温度領域で優れた熱電的性質を有する Si 系クラスレート半導体に注目している。この材料系は、理想的な熱電材料の設計指針であるフォノン・グラス・エレクトロン・クリスタル (PGEC: Phonon Glass Electron Crystal)³⁾ の有力な候補材料の一つとされている^{4,5)}。熱電発電素子の基本構造は p 型と n 型の素子対である。多くの Si 系クラスレート半導体は n 型であり、p 型材料の開発は課題の一つである。Si 系クラスレート半導体の中で $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ は唯一 p 型材料であるが、熱電性能のさらなる改善が求められている⁶⁻¹²⁾。

熱電材料の開発において、熱電性能を飛躍的に向上させる手法として、Hicks と Dresselhaus¹³⁾ により提案された超格子の概念がある。そして超格子において高い熱電性能が実現できることが実験的に検証されている^{14,15)}。この概念を発展させて、バルク材料にナノ結晶粒を導入した材料で高い熱電性能が報告されている^{16,17)}。これらの材料において熱電性能の向上に主に寄与している効果は、ナノ界面によるフォノンの散乱効果である。

一方、ゼーベック係数の増加をもたらす効果として粒界等における界面ポテンシャル障壁によるキャリアのエネルギーフィルタリング効果が知られている^{18,19)}。このように、ナノ構造と熱電特性との関係を解明・理解することは熱電性能の飛躍的な向上を実現する物質を設計する上で不可欠となっている。

近年、バルク材料の物性の理解のみならずナノ構造を導入した材料系の輸送特性のシミュレーションにお

いて非平衡グリーン関数 (NEGF: Non-Equilibrium Green's Function) 法を活用した密度汎関数理論 (DFT: Density Functional Theory) に基づく計算 (DFT+NEGF) が有力な手法となっており、様々な物質系の解析・シミュレーションで活用されている²⁰⁻²⁴⁾。しかし、DFT+NEGF 法をクラスレート熱電材料へ適応した研究はほとんど行われていない。

本研究では Si 系クラスレート $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ の熱電輸送特性の解析と設計による熱電性能の向上を目指し、DFT+NEGF 法により $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ へナノギャップを導入したナノ構造における熱電輸送係数の計算を実施し、ポテンシャル障壁による熱電特性への効果について調査した。なお、本研究は、DFT+NEGF 法によるバルク $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ の熱電輸送係数に関する先行研究²⁵⁾ を踏まえて実施するものである。ポテンシャル障壁として、(1) 格子欠陥や多結晶粒界によるもの、あるいは (2) ナノコンポジット化による異種材料界面によるものなどが考えられる。本研究ではナノギャップを扱うため (1) あるいは (2) で障壁が高い場合に関連するポテンシャル障壁が熱電特性へどのような影響を及ぼすのかについて推測することに役立つと考えられる。

2. 計算方法

本研究では、Landauer の電子輸送の理論に基づいて^{26,27)}、DFT+NEGF 法により熱電輸送係数 (ゼーベック係数 S 、電気コンダクタンス G 、熱コンダクタンス (電子成分) K_e) を計算した。そして、これらの熱電輸送係数から、熱電性能指数 $Z_e T = S^2 G T / K_e$ を見積もった。なお、 $Z_e T$ は、熱伝導のフォノン成分 K_{ph} を $K_{\text{ph}} = 0$ とした場合の熱電性能指数である。

DFT+NEGF 法による電子輸送特性の計算は、Quantum ATK (ver. 2018) パッケージを使用した²⁷⁾。計算条件の設定では、擬ポテンシャル (Pseudopotential) は Pseudo Dojo、基底関数系 (Basis set) は Medium²⁸⁾、交換相関ポテンシャル (Exchange correlation) の計算は一般化勾配近似 (GGA: Generalized Gradient Approximation)²⁹⁾ を使用した。

Fig.1 に $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ の Type-I クラスレート結晶構造 (立方晶, 空間群 $Pm\bar{3}n$) を示す。本研究では、Akai ら³⁰⁾ が DFT 計算によって最適化した構造パラメータを使用した。つまり、格子定数 $a = 1.053$ nm とし、構成原子の位置 (Wyckoff サイト) は Table 1

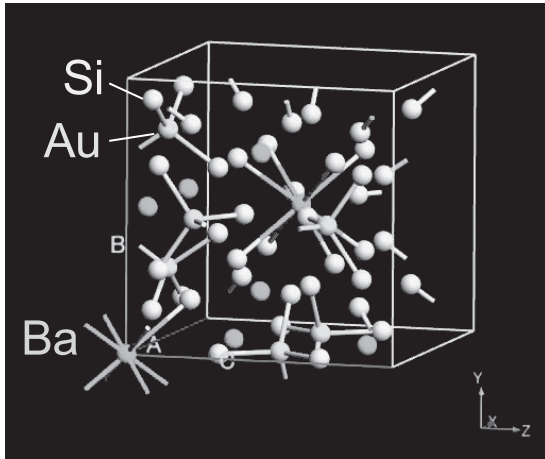


Fig.1. Crystal structure of $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$.

Table 1 Atomic position.

Site	Atom	x	y	z
2a	Ba	0	0	0
6d	Ba	1/4	1/2	0
6c	Au	1/4	0	1/2
16i	Si	0.183	0.183	0.183
24k	Si	0	0.311	0.119

の通りである。

本研究で用いた $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ のナノ構造モデルを Fig.2 に示す。この構造に対して DFT+NEGF 法により熱電輸送係数の計算を実施した。ナノ構造は、左右の電極領域と中央領域（つまり熱電輸送特性の解析対象となる領域）からなる。中央領域の中心にナノギャップを配置し、その左右は $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ （長さ $2a$ ）とした。ナノギャップ長を L_G とし、 $L_G = 0, a/4, a/2, 3a/4, a$ と変化させたときの、熱電輸送係数を計算した。このナノ構造のモデルは、格子欠陥や多結晶粒界などによりバルク結晶中に高いポテンシャル障壁が存在する場合が想定される。Fig.2 のナノ構造は $L_G = a/2$ の場合で描いてある。

1 例として $L_G = a/2$ 場合の中央領域における静電ポテンシャル差 (Electrostatic Potential Difference) の z 軸方向依存性を Fig.3 に示す。 $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ 領域と比較してナノギャップ領域に対応する位置で大きな静電ポテンシャル差が生じていることが確認できる。これはナノギャップが高いエネルギー障壁として振る舞うことを示唆する。なお、電子透過スペクトルおよび熱電輸送係数（ゼーベック係数 S 、電気コンダクタンス G 、熱コンダクタンス（電子成分） K_e ）の計算は z

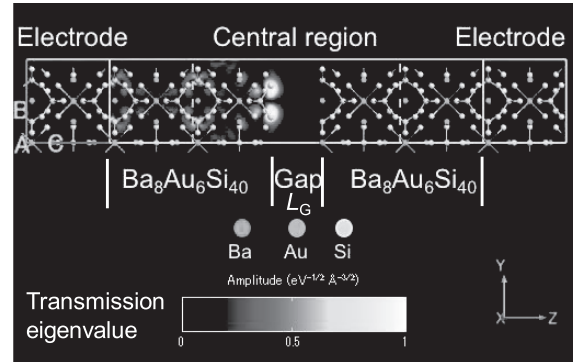


Fig.2. A model of $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ /nanogap/ $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ nanointerface system, where $L_G = a/2$ and the transmission eigenvalue is also shown.

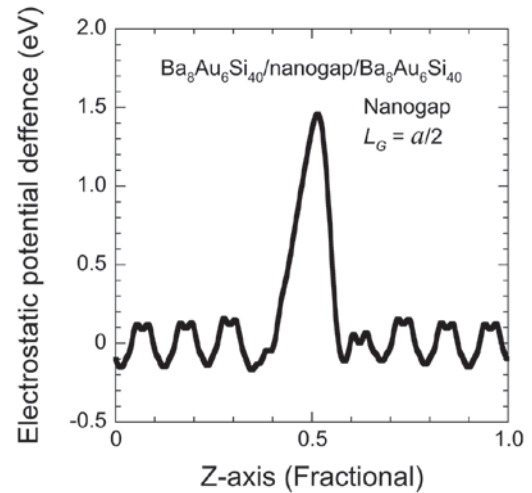
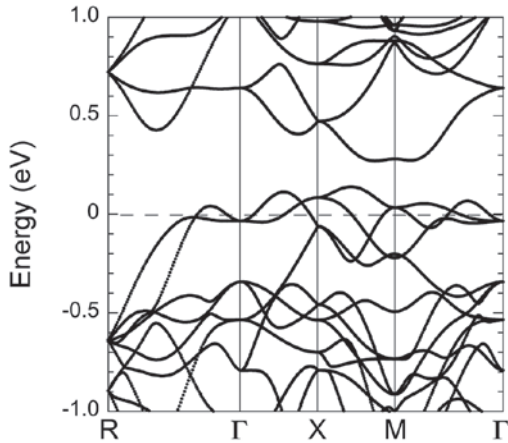
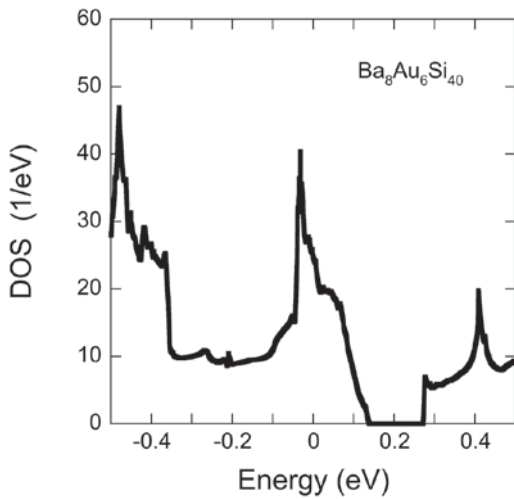
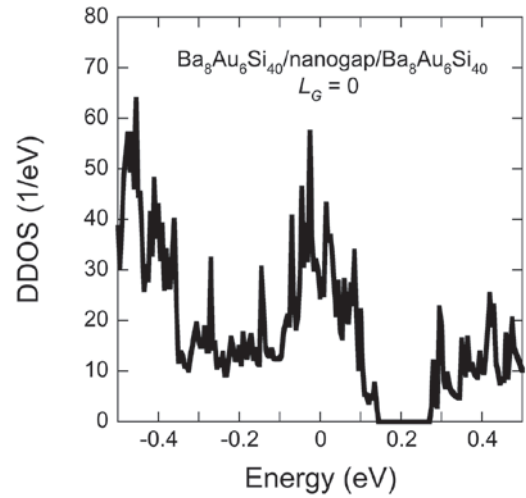
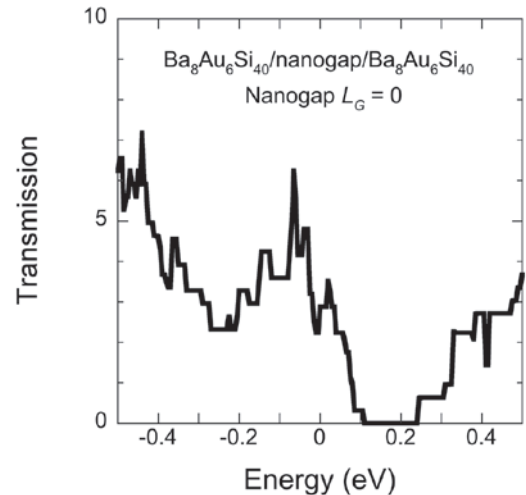


Fig. 3. Electrostatic potential difference in the z -axis direction for $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ /nanogap ($L_G = a/2$)/ $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$.

軸方向（左電極→右電極の向き）となる。

3. 結果と考察

Fig.1 の $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ の結晶構造に基づいた DFT 計算から求めた電子構造を Fig.4 に示す。この場合の状態密度 (DOS) を Fig.5 に示す。DFT+NEGF 計算に基づく $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ のバンド構造の特徴と熱電特性の詳細については先行研究において報告されている²⁵⁾。それによると、 $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ はエネルギーギャップ E_g を有し、フェルミエネルギー E_F ($E = 0$) が価電子帯の中（バンド端から約 0.14 eV と深い位置）にあるため (Fig.4 の電子構造からも確認できる)、p 型の縮退半導体的な特性をもつと推測される。そして先行研究によると²⁵⁾、ゼーベック係数の化学ポテンシャル E 依存性（後に示す Fig. 10 の $L_G = 0$ に相当）において、

Fig. 4. Electronic band structure for $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$.Fig. 5. Density of states (DOS) for $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$.Fig. 6. Device density of states (DDOS) for $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}/\text{nanogap } (L_G = 0)/\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$.Fig. 7. Transmission spectrum as a function of chemical potential energy for $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}/\text{nanogap } (L_G = 0)/\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$.

バンド端エネルギー付近でゼーベック係数がピークをもつ。したがって、ゼーベック係数は、バンド端付近の電子構造（エネルギー分散関係、DOS）が重要と考えられる。

一例として Fig. 2 の $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ ナノ構造モデルで $L_G = 0$ における状態密度 (DDOS: Device Density of States) を Fig. 6 に示す。Fig. 6 の DDOS は Fig. 5 の DOS と類似していることが確認できる。 $L_G = 0$ の場合を例としてみると、この後に示す $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ ナノ構造モデルにおけるキャリアの透過（電子輸送係数）スペクトルは、DDOS と密接に関連していることが確認できる。

Figs. 7-9 は、それぞれ $L_G = 0, a/4, a/2$ の場合のキャリアの透過スペクトルの化学ポテンシャル E 依存性を示す。 $E = 0$ はフェルミ準位 E_F である。ナノギャップ長 L_G が増加すると透過率は減少し、 $L_G = 3a/4, a$

ではほぼ透過しない結果となった。したがって、以下では、 $L_G = 0, a/4, a/2$ の場合の詳細を示す。エネルギー $E < \text{約 } 0.1 \text{ eV}$ の領域は価電子帯 DOS (DDOS) を反映し、 $E > \text{約 } 0.3 \text{ eV}$ の領域は伝導帯 DOS (DDOS) を反映している。 $L_G = 0$ の場合、透過率（電子輸送係数）がゼロの領域はエネルギーギャップ E_g に対応していると考えられる。 $L_G = 0, a/4, a/2$ の順に透過スペクトルにおけるエネルギーギャップは増加した。参考までに、Fig. 2 のナノ構造モデルには、エネルギー $E = 0$ における固有状態の強度分布（カット面）（透過率に対応）を表示している。固有状態の強度は、ナノギャップの左側で高く右側で大幅に低下している。

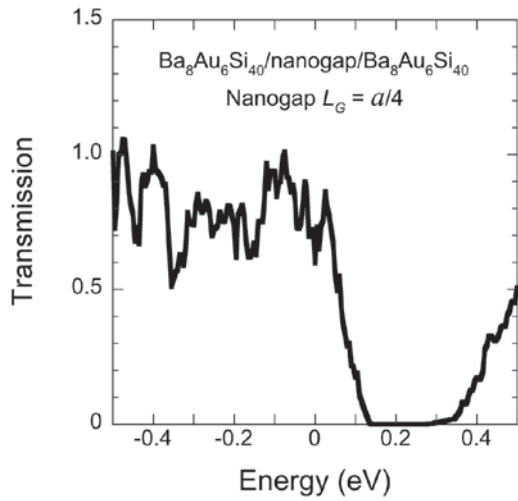


Fig. 8. Transmission spectrum as a function of chemical potential energy for $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}/\text{nanogap}/\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ ($L_G = a/4$).

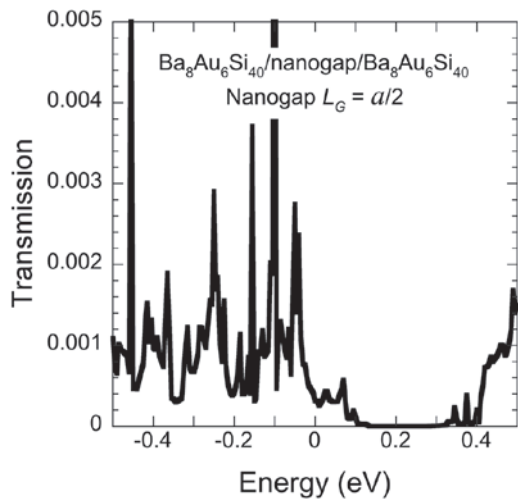


Fig. 9. Transmission spectrum as a function of chemical potential energy for $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}/\text{nanogap}/\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ ($L_G = a/2$).

Figs. 10-12 は、それぞれ室温におけるゼーベック係数 S 、電気コンダクタンス G 、および熱コンダクタンス K_e の化学ポテンシャル E 依存性を示す。ナノギャップ長 L_G が増加すると、フェルミ準位 ($E = 0$) におけるゼーベック係数 S は急激に増加している。また、ゼーベック係数のピーク値もナノギャップの導入により増加しており、ナノギャップ (ポテンシャル障壁) の導入によりゼーベック係数が増加する効果のあることを示唆している。したがって、 $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ ナノ構造において、仮にドーピングなどによりフェルミエネルギーをバンド端付近にシフトさせることができれば、さらに高いゼーベック係数が期待できる。一方、電気

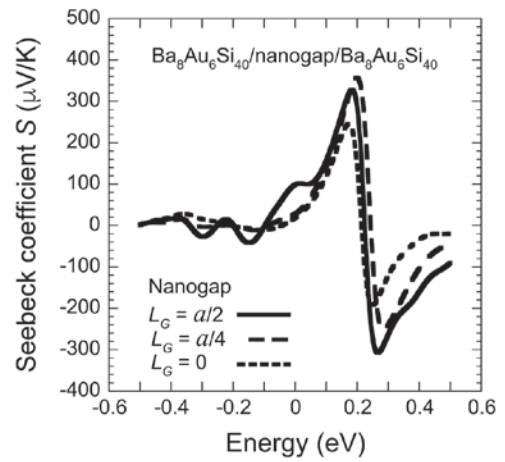


Fig. 10. Seebeck coefficient S as a function of chemical potential energy for $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}/\text{nanogap}/\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ with various L_G .

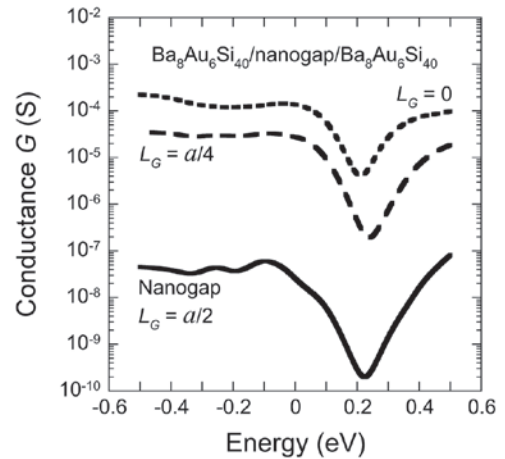


Fig. 11. Conductance G as a function of chemical potential energy for $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}/\text{nanogap}/\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ with various L_G .

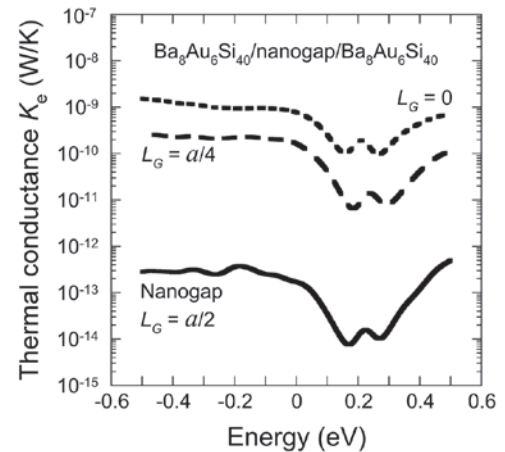


Fig. 12. Thermal conductance K_e as a function of chemical potential energy for $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}/\text{nanogap}/\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ with various L_G .

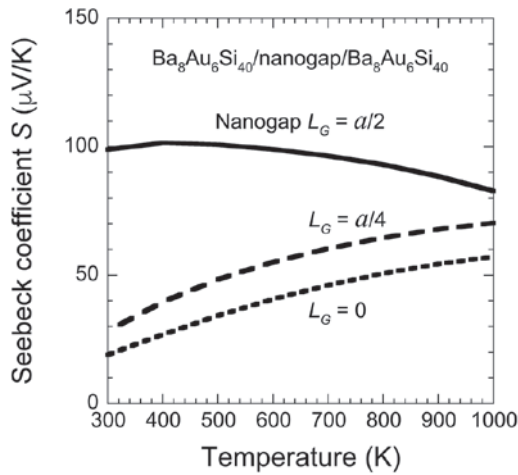


Fig.13. Seebeck coefficient S as a function of temperature for $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}/\text{nanogap}/\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ with various L_G .

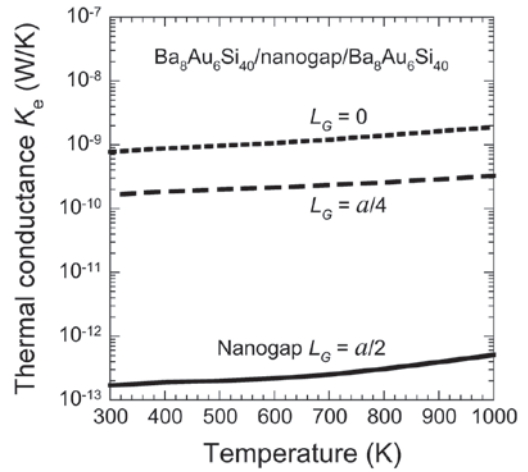


Fig.15. Thermal conductance K_e as a function of temperature for $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}/\text{nanogap}/\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ with various L_G .

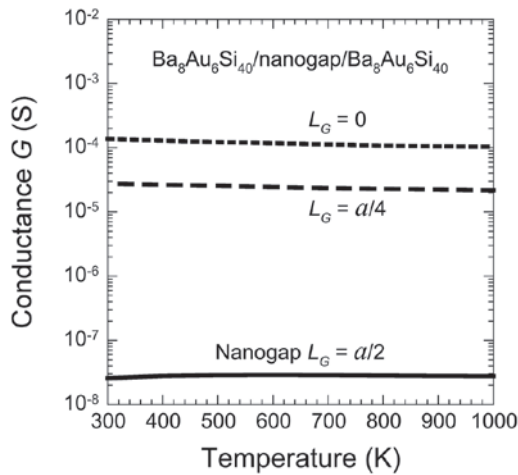


Fig.14. Conductance G as a function of temperature for $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}/\text{nanogap}/\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ with various L_G .

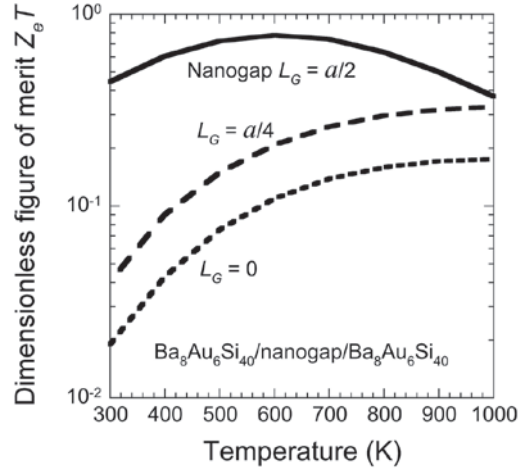


Fig.16. Dimensionless figure of merit $Z_e T$ as a function of temperature for $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}/\text{nanogap}/\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ with various L_G .

コンダクタンス G は、ナノギャップ長 L_G の増加に伴い大きく減少する。同様に熱コンダクタンス K_e もナノギャップ長 L_G の増加に伴い大きく減少する。これら G および K_e の減少の原因は、ナノギャップ長 L_G の増加に伴い透過率が大幅に減少するためと理解できる。なお、熱コンダクタンス K_e の減少は、電気コンダクタンス G の減少と同程度である。

Figs. 13-16 はそれぞれゼーベック係数 S 、電気コンダクタンス G 、熱コンダクタンス K_e 、および熱電性能指数 $Z_e T$ の温度依存性を示す。なお、いずれも化学ポテンシャル $E = 0$ における値である。ナノギャップ長 $L_G = 0$ の場合のゼーベック係数 S は、通常の縮退した熱電半導体と同様に、温度の上昇に伴い単調増加している。ナノギャップ長 $L_G = a/4$ および $a/2$ の

場合、ナノギャップ導入によるゼーベック係数の増加効果により、広い温度範囲において、 $L_G = 0$ の場合と比べてゼーベック係数 S の値が大きい。一方、電気コンダクタンス G の温度依存性は小さい。熱コンダクタンスは温度に対して単調に増加している。キャリアによる熱伝導は、ウィーデマン・フランツ則に基づいているためと考えられる。ナノギャップ(ポテンシャル障壁)の材料性能への効果という観点から、熱電性能指数 $Z_e T$ を評価すると、 $L_G = 0$ の場合と比べて、ナノギャップを導入することにより、広い温度範囲において熱電性能指数 $Z_e T$ が向上している。ナノギャップ導入により電気コンダクタンス G および熱コンダクタンス K_e は共に大幅に減少するが、その減少の程度は両者も同程度あるため、 G / K_e の減少は小さい。

G/K_e は温度に対しては単調に減少する。なぜならば既述のように、 K_e は温度に対しては単調に増加するからである。一方、ゼーベック係数の増加は、熱電性能指数 $Z_e T$ に対しては二乗で効果が現れる。温度が上昇して G/K_e が減少しても、それ以上にゼーベック係数の増加の効果が勝り、熱電性能指数 $Z_e T$ の増加に寄与している。仮に、元素置換等によりキャリア濃度の最適化を行った場合、つまりリジッドバンドを仮定しフェルミ準位のシフト（最適化）を行った場合、熱電性能指数 $Z_e T$ は室温で最大 4.84 が予測される。以上より、本研究の計算結果から、ポテンシャル障壁の高さや障壁の厚みを制御設計したナノ構造を有する $Ba_8Au_6Si_{40}$ 材料において熱電性能指数 $Z_e T$ が向上する可能性のあることが示唆される。

4. まとめ

NEGF 法を活用した DFT 計算によって $Ba_8Au_6Si_{40}$ にナノギャップを導入したナノ構造 $Ba_8Au_6Si_{40}/\text{nanogap}/Ba_8Au_6Si_{40}$ における熱電輸送係数をシミュレーションした。シミュレーション結果は、ナノギャップの導入により、電気コンダクタンスと熱コンダクタンスは著しく減少するが、ゼーベック係数が増加する効果があることを示した。ゼーベック係数の増加効果の結果、熱電性能指数がナノギャップを導入していない場合よりも向上する可能性があることが示唆された。つまり、結晶粒界やコンポジット等によって界面ポテンシャル障壁の高さや障壁の厚みを制御したナノ構造を導入した材料開発により、熱電性能指数をバルクよりもさらに向上させる可能性のあることを示唆する。今後、このような界面構造を実現する具体的な候補材料の探索とその構造におけるシミュレーションの実施、そして界面における散乱効果（キャリアおよびフォノン）の影響を明らかにすることが期待される。

謝辞

本研究は、JSPS 科研費 20K05136 の助成の結果得られたものである。

参考文献

- 1) 環境発電の研究開発の活動の例: Energy Harvesting Consortium, <https://www.nttdata-strategy.com/ehc/about/index.html>
- 2) R. Tian, C. Wan, N. Hayashi, T. Aoi, and K. Koumoto, "Wearable and flexible thermoelectrics for energy harvesting", *MRS Bulletin*, **43**, 193-198 (2018). DOI: <https://doi.org/10.1557/mrs.2018.8>
- 3) G. A. Slack, "New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling", in *CRC Handbook of Thermoelectrics*, edited by M. Rowe (CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 1995), pp. 407-440.
- 4) J. L. Cohn, G. S. Nolas, V. Fessatidis, T. H. Metcalf, and G. A. Slack, "Glasslike Heat Conduction in High-Mobility Crystalline Semiconductors", *Phys. Rev. Lett.* **82**, 779-782 (1999). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.779>
- 5) 阿武宏明, 古賀健治, "クラスレート化合物", 熱電変換技術ハンドブック, 監修 梶川武信, (エヌ・ティー・エス, 東京, 2008), pp.107-122.
- 6) R. F. W. Herrmann, K. Tanigaki, T. Kawaguchi, S. Kuroshima, and O. Zhou, "Electronic structure of Si and Ge gold-doped clathrates", *Phys. Rev. B* **60**, 13245-13248 (1999). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.13245>
- 7) H. Anno, K. Suzuki, K. Koga, and K. Matsubara, "Effect of Au substitution of thermoelectric properties of silicon clathrate compounds", *IEEE Proc. 26th Int. Conf. on Thermoelectrics (2007)*, Jeju Island, South Korea, (IEEE, Piscataway, NJ, USA, 2007) pp. 226-229. DOI: [10.1109/ICT.2007.4569465](https://doi.org/10.1109/ICT.2007.4569465)
- 8) U. Aydemir, C. Candolfi, A. Ormeci, Y. Oztan, M. Baitinger, N. Oeschler, F. Steglich, and Y. Grin, "Low-temperature thermoelectric, galvanomagnetic, and thermodynamic properties of the type-I clathrate $Ba_8Au_xSi_{46-x}$ ", *Phys. Rev. B* **84**, 195137 (2011). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.195137>
- 9) C. Candolfi, U. Aydemir, M. Baitinger, N. Oeschler, F. Steglich, and Y. Grin, "High temperature thermoelectric properties of the type-I clathrate $Ba_8Au_xSi_{46-x}$ ", *J. Appl. Phys.* **111**, 043706 (2012). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3682585>
- 10) I. Zeiringer, M. X. Chen, A. Grytsiv, E. Bauer, R.

- Podloucky, H. Effenberger, and P. Rogl, "The ternary system Au-Ba-Si: Clathrate solution, electronic structure, physical properties, phase equilibria and crystal structures" , *Acta Mater.* **60**, 2324-2336 (2012). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.12.040>
- 11) M. Saisho, L. Bin, Y. Nagatomo, Y. Nakakohara, R. Teranishi, and S. Munetoh, "Synthesis and thermoelectric properties of p-type $\text{Ba}_8\text{Au}_x\text{Si}_{46-x}$ clathrate" , *J.Phys.: Conf. Series* **379**, 012009 (2012). DOI: 10.1088/1742-6596/379/1/012009
- 12) S. Munetoh, M. Saisho, T. Oka, T. Osada, H. Miura, and O. Furukimi, "Reinvestigation of Thermoelectric Properties of n- and p-Type $\text{Ba}_{8-d}\text{Au}_x\text{Si}_{46-x-y}$ Clathrate" , *J. Electron. Mater.* **43**, 2430-2434 (2014). DOI: <https://doi.org/10.1007/s11664-014-3118-1>
- 13) L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, "Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit" , *Phys. Rev. B* **47**, 12727-12731 (1993). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.12727>
- 14) R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O'Quinn, "Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit" , *Nature* **413**, 597-602 (2001). DOI: <https://doi.org/10.1038/35098012>
- 15) T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, and B. E. LaForge, "Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices" , *Science* **297**, 2229-2232 (2002). DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1072886>
- 16) K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis, and M. G. Kanatzidis, "Cubic $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$: Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit" , *Science* **303**, 818-821 (2004). DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1092963>
- 17) M. G. Kanatzidis, "Nanostructured Thermoelectrics: The New Paradigm?" , *Chem. Mater.* **22**, 648-659 (2010). DOI: <https://doi.org/10.1021/cm902195j>
- 18) D. M. Rowe and G. Min, "Multiple Potential Barriers as a Possible Mechanism to Increase the Seebeck Coefficient and Electrical Power Factor" , *AIP Conf. Proc.* **316**, 13rd Int. Conf. on Thermoelectrics (ICT1994), Kansas, MO, USA, (AIP, Woodbury, NY, USA, 1994) pp. 339-342. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.46827>
- 19) K. Kishimoto, M. Tsukamoto, and T. Koyanagi, "Temperature dependence of the Seebeck coefficient and the potential barrier scattering of n-type PbTe films prepared on heated glass substrates by rf sputtering" , *J. Appl. Phys.* **92**, 5331-5339 (2002). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1512964>
- 20) M. Brandbyge, J. L. Mozos, P. Ordejón, J. Taylor, and K. Stokbro, "Density-functional method for nonequilibrium electron transport" , *Phys. Rev. B* **65**, 165401 (2002). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.165401>
- 21) T. Yamamoto, K. Watanabe, and K. Mii, "Empirical-potential study of phonon transport in graphitic ribbons" , *Phys. Rev. B* **70**, 245402 (2004). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.245402>
- 22) T. Markussen, A.-P. Jauho, and M. Brandbyge, "Surface-Decorated Silicon Nanowires: A Route to High-ZT Thermoelectrics" , *Phys. Rev. Lett.* **103**, 055502 (2009). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.055502>
- 23) T. Kato, S. Usui, and T. Yamamoto, "Nanostructural Effects on Thermoelectric Power of Graphene Nanoribbons" , *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 06GD05 (2013). DOI: <http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.52.06GD05>
- 24) S. Smidstrup, D. Stradi, J. Wellendorff, P. A. Khomyakov, U. G. Vej-Hansen, M-E. Lee, T. Ghosh, E. Jónsson, H. Jónsson, and K. Stokbro, "First-principles Green's-function method for surface calculations: A pseudopotential localized basis set approach" , *Phys. Rev. B* **96**, 195309 (2017). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.195309>
- 25) 阿武宏明, "非平衡グリーン関数法を活用した密度汎関数理論による $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ クラスレートの熱電特性の計算" , *山陽小野田市立山口東京理科大学紀要* , 3号 , 7-14 (2020). <http://ypir.lib.yamaguchi-u.ac.jp/tr/metadata/96>

- 26) S. Datta, "Electronic Transport in Mesoscopic Systems" , in *Cambridge Studies in Semiconductor Physics and Microelectronic Engineering: 3*, edited by H. Ahmed, M. Pepper, A. Broers (Cambridge University Press, Cambridge CB2 8RU, UK, 1995).
- 27) S. Smidstrup, T. Markussen, P. Vancaeyveld, J. Wellendorff, J. Schneider, T. Gunst, B. Verstichel, D. Stradi, P. A. Khomyakov, U. G. Vej-Hansen, M.-E. Lee, S. T. Chill, F. Rasmussen, G. Penazzi, F. Corsetti, A. Ojanperä, K. Jensen, M. L. N. Palsgaard, U. Martinez, A. Blom, M. Brandbyge and K. Stokbro, "QuantumATK: an integrated platform of electronic and atomic-scale modelling tools" , *J. Phys.: Condens. Matter.* **32**, 015901 (2020). DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab4007>
- 28) M. J. van Setten, M. Giantomassi, E. Bousquet, M. J. Verstraete, D. R. Hamann, X. Gonze, and G. M. Rignanese, "The PseudoDojo: Training and grading a 85 element optimized norm-conserving pseudopotential table" , *Comp. Phys. Comm.* **226**, 39-54 (2018). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2018.01.012>
- 29) J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple" , *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>; Erratum *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1396 (1997). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396>
- 30) K. Akai, G. Zhao, K. Koga, K. Oshiro, and M. Matsuura, "Electronic structure and thermoelectric properties on transition-element-doped Clathrates" , *IEEE Proc. 24th Int. Conf. on Thermoelectrics (ICT2005)*, Clemson, SC, USA, (IEEE, Piscataway, NJ, USA, 2005) p. 215. DOI: [10.1109/ICT.2005.1519926](https://doi.org/10.1109/ICT.2005.1519926)