

[原著論文]

密度汎関数理論計算による $\text{Ba}_8\text{Cu}_6\text{Ge}_{40}$ クラスレートの 電子構造と輸送特性

阿武宏明, 橋國克明

山陽小野田市立山口東京理科大学工学部電気工学科

Electronic Structure and Transport Properties of $\text{Ba}_8\text{Cu}_6\text{Ge}_{40}$ Clathrate Calculated by Density Functional Theory

Hiroaki ANNO and Katsuaki HASHIKUNI

Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Sanyo-Onoda City University

Abstract

Semiconducting clathrates are attracting a great deal of attention as potential candidates of thermoelectric material based on a design concept called Phonon Glass and Electron Crystal (PGEC). Since most of the thermoelectric clathrates are n-type, developing a p-type clathrate with high thermoelectric performance is an important issue. In this study, the electronic structure and thermoelectric properties of $\text{Ba}_8\text{Cu}_6\text{Ge}_{40}$ clathrate are calculated based on density functional theory (DFT) to search for new p-type clathrates. An energy gap is formed in the electronic band structure of $\text{Ba}_8\text{Cu}_6\text{Ge}_{40}$, and the Fermi energy lies in the valence band, indicating that $\text{Ba}_8\text{Cu}_6\text{Ge}_{40}$ is a p-type semiconductor. The effective mass of the valence band is larger than that of the conduction band. The Seebeck coefficient for p-type is larger than that for n-type, reflecting the difference in effective mass. According to the dependence of Seebeck coefficient and electrical conductivity on the chemical potential, adjusting the Fermi energy, corresponding to the carrier concentration, to the optimum value improves the power factor. Therefore, the results of DFT calculation show that $\text{Ba}_8\text{Cu}_6\text{Ge}_{40}$ has excellent properties as a candidate for p-type thermoelectric materials.

Keywords: Thermoelectric generation, Phonon Glass and Electron Crystal (PGEC), Clathrate, $\text{Ba}_8\text{Cu}_6\text{Ge}_{40}$, Electronic structure, Electron transport properties, Density functional theory (DFT)

キーワード: 熱電発電, フォノン・グラス・エレクトロン・クリスタル (PGEC), クラスレート, $\text{Ba}_8\text{Cu}_6\text{Ge}_{40}$, 電子構造, 電子輸送特性, 密度汎関数理論 (DFT)

1. はじめに

低炭素社会の実現に向けて新エネルギー、再生可能エネルギー、省エネルギーなどにおける革新的な技術の開発と社会への早期の実装は重要な課題である。熱電発電は、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電気エネルギーへ直接変換して利用する技術であり、その実用化への期待が高まっている^{1, 2)}。熱電発電はゼーベック効果を利用した固体素子による熱から電気への直接変換であり、その変換効率は素子材料の熱電特性に依存する。高いゼーベック係数 S と高い電気伝導率 σ 、低い熱伝導率 κ をもつ材料が望ましい。つまり無次元熱電性能指数 $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ (T は絶対温度)が高い材料がよい。高い発電出力を得るには材料の出力因子(電力因子) $PF = S^2 \sigma$ が高いことが望ましい。

熱電材料の設計指針として、熱を輸送するフォノンにとってはガラスのように振る舞い、伝導電子にとっては結晶のように振舞う物質、つまりフォノン・ガラス・エレクトロン・クリスタル (PGEC: Phonon Glass Electron Crystal)^{3, 4)} の概念がある。クラスレート半導体はこの概念の有力な候補材料の一つとされて精力的に研究が行われている^{5, 6)}。本研究室では、中・高温領域のクラスレート半導体の開発に取り組んでいる。熱電発電素子の基本構造はp型とn型の素子対であり、この基本構造により高い出力が得られる。しかし、多くのクラスレート半導体はn型であり、p型の開発が課題となっている。従来まで $Ba_8Au_6Si_{40}$ 系のクラスレート半導体でp型の熱電特性が報告されている⁷⁻¹²⁾。しかし、構成元素に高価なAuを含むため、より低コストのp型クラスレートの開発が望まれる。低コストのCu元素を含む $Ba_8Cu_6Ge_{40}$ 系の熱電特性に関しては従来までn型特性の報告のみであった¹³⁻¹⁶⁾。そのような中、最近p型の熱電特性が報告された^{17, 18)}。 $Ba_8Cu_6Ge_{40}$ 系のp型熱電特性を最適化して熱電性能をさらに向上させるためには、結晶構造と電子構造および熱電特性との関連の詳細を解明し、その知見を深めることが大切である。近年、バルク材料の物性の理解ならびにナノ構造を導入した材料系の輸送特性の計算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いる¹⁹⁻²⁷⁾。そこで本研究では、 $Ba_8Cu_6Ge_{40}$ のp型熱電材料としての特徴を明らかにし最適化の可能性を探ることを目的とし、DFT+NEGF法により計算した $Ba_8Cu_6Ge_{40}$ の電子構造および輸送特性について議論する。

2. 理論および計算方法

DFT法による電子構造および電子輸送特性の計算は、Quantum ATK(ver. S-2021.06)パッケージを使用した²⁵⁾。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。DFT計算における k 点のサンプリング数は、電子構造計算において $9 \times 9 \times 9$ 、状態密度計算において $24 \times 24 \times 24$ 、デバイス構造の計算において $9 \times 9 \times 87$ 、輸送係数の計算において 9×9 とした。なお、これらのサンプリング数で収束性は充分であることを確認した。

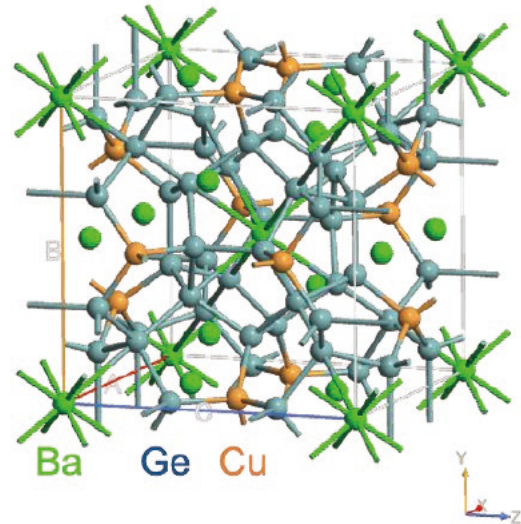


Fig. 1. Crystal structure for $Ba_8Cu_6Ge_{40}$.

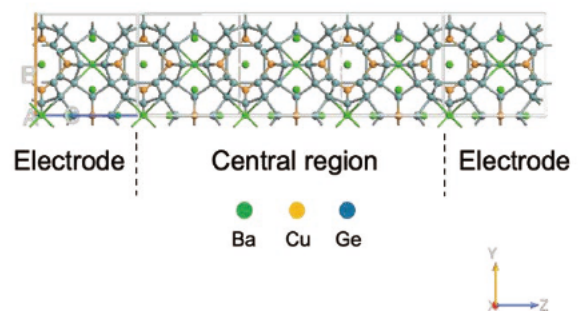


Fig. 2. Model of $Ba_8Cu_6Ge_{40}$ device structure for DFT+NEGF calculation.

Fig. 1 に $Ba_8Cu_6Ge_{40}$ のType-I クラスレート結晶構造 (立方晶, 空間群No. 223, $Pm\bar{3}n$) を示す。構成原子の位置 (Wyckoffサイト) は, Ba原子位置 $2a$: (0, 0, 0) および $6d$: (1/4, 1/2, 0), Cu原子位置 $6c$: (1/4, 0, 1/2), Ge原子位置 $16i$: (x, x, x) および $24k$: (0, y, z)である。本研究では、

DFT計算によって構造の最適化を実施した。その決定した構造パラメータは、格子定数 $a = 1.08421$ nm, $(x, y, z) = (0.182977, 0.316973, 0.119394)$ であった。

Ba₈Cu₆Ge₄₀の熱電輸送係数の計算は、Fig.2に示すデバイス構造と呼ばれる構造に対してLandauerの電子輸送の理論に基づいてDFT+NEGF法により実施した。デバイス構造は、左右の電極領域と中央領域からなる。本モデルでは左右の電極領域と中央領域は全てBa₈Cu₆Ge₄₀であり、中央領域の長さ(デバイス長 L)はBa₈Cu₆Ge₄₀の格子定数の3倍($3a$)とした。なお、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 軸方向となる。得られた熱電輸送係数(G, K_e)から、電気伝導率 σ および電子熱伝導率 κ_e は、デバイス長 L を用いて、 $\sigma = G/L$ および $\kappa_e = K_e/L$ として算出した。そして本研究では熱電性能の評価として出力因子 $PF = S^2 \sigma$ を算出した。

3. 結果と考察

Fig. 3はBa₈Cu₆Ge₄₀の電子構造の計算結果を示す。Ba₈Cu₆Ge₄₀では価電子帯と伝導帯が形成され、エネルギーギャップ E_g が開いている。基本的な電子構造の特徴は、Johnsenら¹⁴⁾のBa₈Cu₆Ge₄₀ DFT計算、Akaiら^{30, 31)}のBa₈Au₆Si₄₀ およびBa₈Cu₆Ge₄₀のDFT計算の結果と類似している。

フェルミエネルギー E_F ($E = 0$)が価電子帯の中であり、Ba₈Cu₆Ge₄₀はp型の縮退半導体的(金属的)な特性をもつと推測される。価電子帯の頂上および伝導帯の底はM点にある。伝導帯に比べて価電子帯の分散はフラットである。エネルギー分散($E-k$)関係から有効質量を見積もった結果をTable 1に示す(方向はFig. 3およびFig. 4を参照)。これより価電子帯頂上付近の有効質量が大きいことが確認できる。

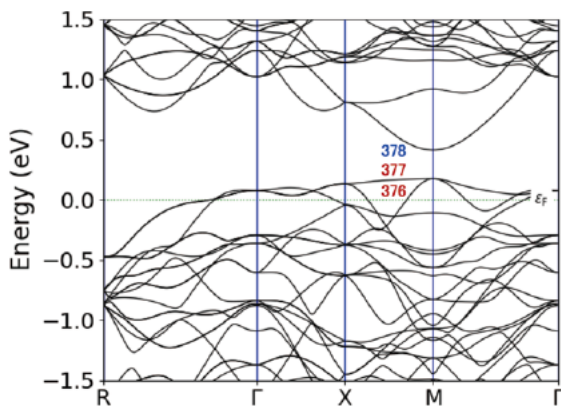


Fig. 3. Band structure for Ba₈Cu₆Ge₄₀.

Table 1 Effective mass of M-point

Band	k -direction	m^*/m_0
VB (No.376)	[100]	2.879
	[010]	0.133
	[001]	0.173
VB (No.377)	[100]	0.133
	[010]	2.849
	[001]	0.174
CB (No.378)	[100], [010]	0.453
	[001]	0.419

Fig. 4は価電子帯におけるフェルミ面を示す。フェルミ面($E=0$)に寄与するバンドはFig.3では3つあり、それらの中でM点付近でフェルミエネルギー E_F を横切るバンド(No. 376と記載)のフェルミ面を示している。Fig. 4のフェルミ面とFig. 3の分散関係から価電子帯頂上付近は複数のバンドによる多谷効果によって状態密度が高い。この電子構造の特徴は高いゼーベック係数を発現する物質設計の観点から都合がよいといえる。Mahan³²⁾は高い熱電性能を発現する材料物性の指標として物質因子(B因子)を議論している。B因子は、 $B \propto N_v \mu m^{*3/2} / \kappa_L$ の関係がある。ここで、 N_v は谷間縮退度、 μ は移動度、 m^* は有効質量、 κ_L は格子熱伝導率である。つまり、有効質量 m^* が高く多くの谷間縮退度 N_v をもつ物質がよい。Table 1より m^* の大きいバンドが含まれ、さらにFig. 4のフェルミ面において、例えば、M点の谷間縮退度は $N_v=12$ であるのでB因子を高めることに大きく寄与する。この観点から、Ba₈Cu₆Ge₄₀では価電子帯も伝導帯のどちらもバンド端がM点であるので高いB因子が望める。

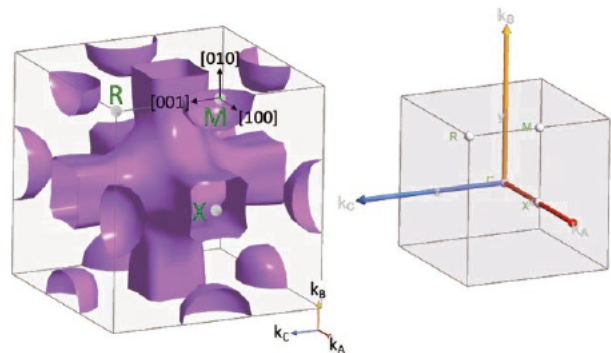


Fig. 4. Fermi surface of valence band (band index No. 376) and Brillouin zone.

Fig. 5はBa₈Cu₆Ge₄₀の状態密度(DOS)を示す。バンド

端近傍におけるDOSの立ち上がりは、伝導帯端よりも価電子帯端の方が急峻である。これはエネルギー分散($E-k$)関係が伝導帯端よりも価電子帯端の方がフラットであることを反映している。

$\text{Ba}_8\text{Cu}_6\text{Ge}_{40}$ を構成する各元素の軌道成分のバンド端近傍におけるDOSへの寄与をFig. 6に示す。価電子帯の頂上付近はGeのp軌道からの寄与が大きく、伝導帯の底付近はBaのs軌道の寄与が大きいことが確認できる。

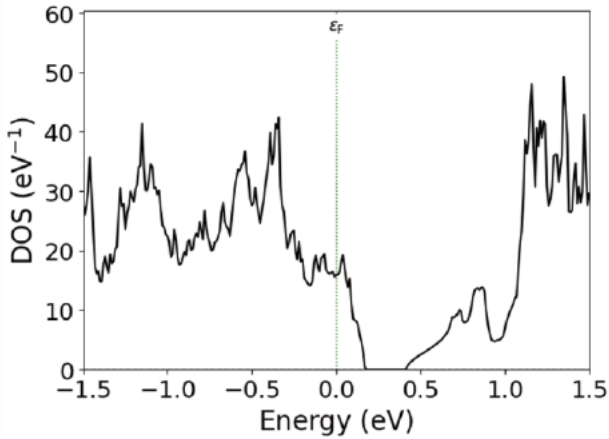


Fig. 5. Density of states (DOS) for $\text{Ba}_8\text{Cu}_6\text{Ge}_{40}$.

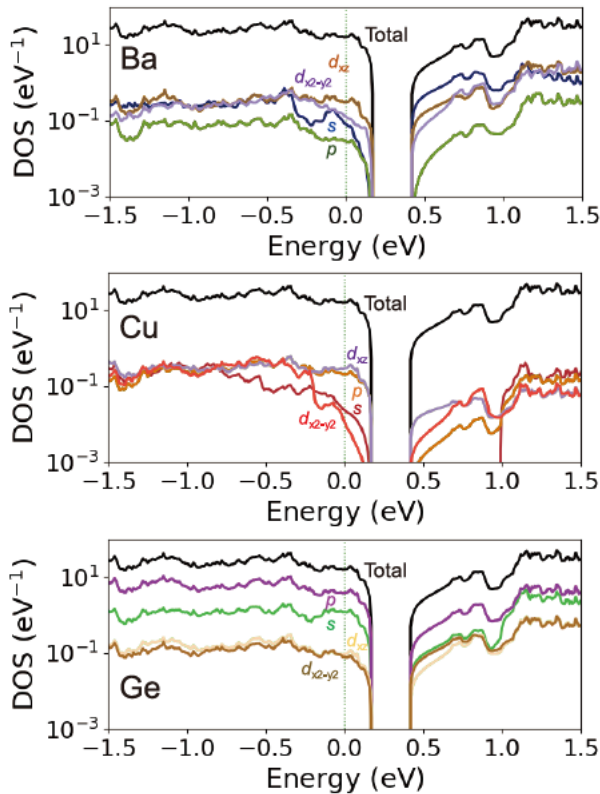


Fig. 6. Projected density of states (PDOS) for $\text{Ba}_8\text{Cu}_6\text{Ge}_{40}$.

クラスレートではホスト原子の共有結合ネットワークが

キャリアの輸送特性を主に支配すると考えられている。そこで、局所状態密度(Local density of states: LDOS)を調査した結果をFig. 7に示す。これより状態密度は主にホストのGe原子とCu原子の周辺で高く、ゲストBa原子の周辺では低いことが明瞭に認められる。特にCu原子の周辺の状態密度が高く、クラスレート構造のCu原子が配置する原子位置(6cサイト)は、キャリアの輸送特性において重要な位置であることを示唆する。

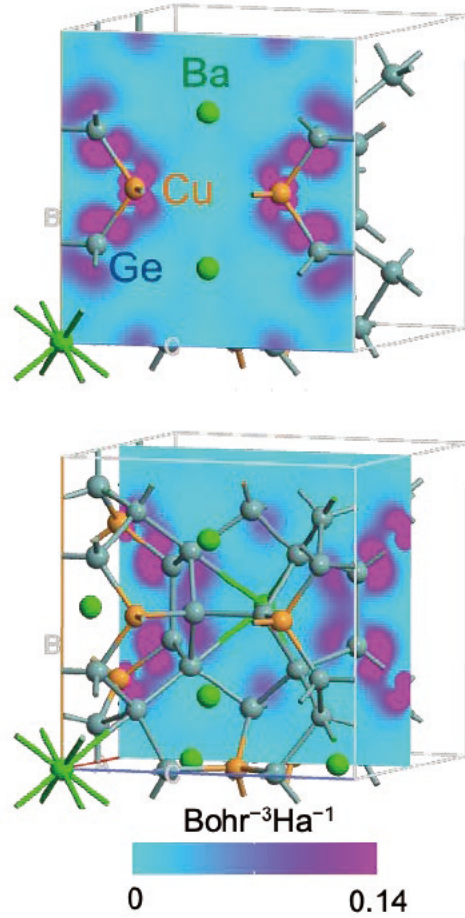


Fig. 7. Local density of states (LDOS) for $\text{Ba}_8\text{Cu}_6\text{Ge}_{40}$.

Figs. 8–11は、それぞれゼーベック係数 S 、電気伝導率 σ 、電子熱伝導率 κ_e 、および出力因子 PF の化学ポテンシャル E 依存性を示す。Fig. 8のゼーベック係数の符号から、 E が0.3 eV付近で正(p型)から負(n型)へ変化することが確認できる。室温におけるエネルギー $E = 0 (E_F)$ における各値は $S = 13.2 \mu\text{VK}^{-1}$ 、 $\sigma = 40.5 \times 10^3 \text{ Sm}^{-1}$ 、 $\kappa_e = 0.267 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、 $PF = 7.07 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ であった。

通常、半導体においてはキャリア濃度が増加するとゼーベック係数は減少し電気伝導率は増加するので、出力因子が最大となる最適なフェルミエネルギー E_F (キャリア濃度に対応)がある。Fig. 11より、出力因子が最大とな

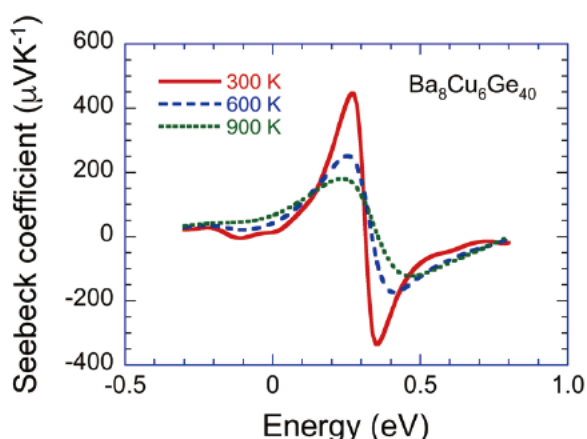


Fig. 8. Seebeck coefficient as a function of chemical potential for Ba₈Cu₆Ge₄₀.

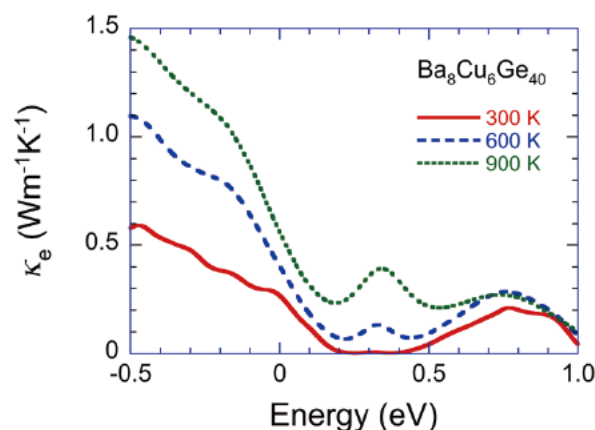


Fig. 10. Electronic thermal conductivity κ_e as a function of chemical potential for Ba₈Cu₆Ge₄₀.

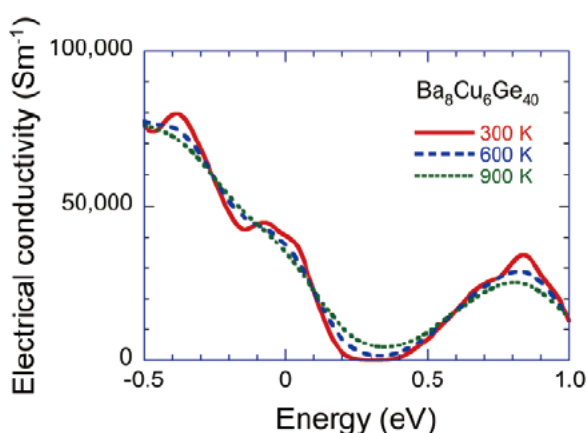


Fig. 9. Electrical conductivity as a function of chemical potential for Ba₈Cu₆Ge₄₀.

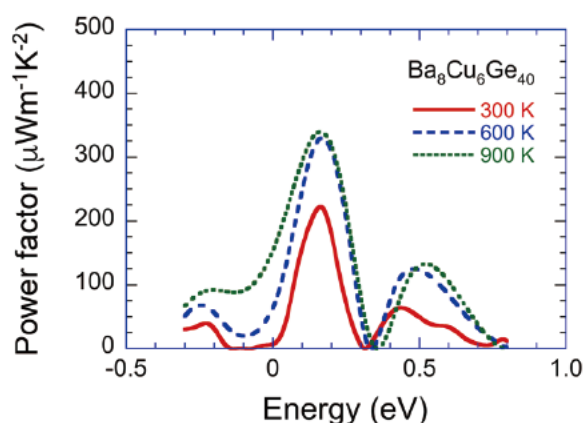


Fig. 11. Power factor as a function of chemical potential for Ba₈Cu₆Ge₄₀.

る化学ポテンシャル E は 0.17 eVである。したがって、Ba₈Cu₆Ge₄₀熱電材料の最適化においてはフェルミエネルギー E_F を最適値に調整することができれば熱電性能の向上が期待できる¹⁸⁾。Ba₈Cu₆Ge₄₀のフェルミエネルギー E_F を制御するには、CuとGeの化学組成比を調整するか、Cuと異なる原子価元素でCuを一部置換するなどの方法が考えられる。

Fig. 8よりBa₈Cu₆Ge₄₀のゼーベック係数は室温においてp型領域では最大で445.9 μVK^{-1} ($E = 0.270$ eV), n型領域で最大(大きさ)で-335.4 μVK^{-1} ($E = 0.355$ eV)である。n型領域よりp型領域の方がゼーベック係数(大きさ)が高い。これは前述のように価電子帯の頂上付近は比較的フラットな分散で状態密度が伝導帯と比べて高い(急峻)ことに起因すると考えられる。

温度が上昇するとフェルミエネルギー E_F でのゼーベック係数は増加する。しかし、ゼーベック係数の最大値は温度上昇に伴い減少している。この原因として温度上昇に

伴う真性領域(バンドギャップ E_g に相当する熱励起による電子と正孔の対生成)の影響が考えられる。よって、その影響には E_g の大きさが関係する。しかし、DFT(GGA)計算ではバンドギャップは過小評価される傾向があるため高温領域のゼーベック係数の値について厳密な議論は難しい。そのため現状ではバンドギャップの影響については今後の課題と考えている。

一方、フェルミエネルギー E_F での電気伝導率は温度の上昇に伴い緩やかに減少する。この電気伝導率の減少は緩やかであるためフェルミエネルギー E_F での電子熱伝導率はウィーデマン・フランツ則に従って温度の上昇に伴い増加している。

Fig. 11の出力因子の化学ポテンシャル依存性から、n型よりもp型の方が出力因子の最大値が高い。フェルミエネルギー E_F (キャリア濃度)の最適化ができれば、より高い出力因子が期待できる。

4. まとめ

NEGF法を活用したDFT計算によって $\text{Ba}_8\text{Cu}_6\text{Ge}_{40}$ の電子構造およびキャリア輸送係数を算出した。その結果、 $\text{Ba}_8\text{Cu}_6\text{Ge}_{40}$ の電子構造における特徴として、価電子帯の多谷効果、フラットなバンド分散関係、それに起因する大きな有効質量が明らかとなった。これらの電子構造の特徴を反映して、 $\text{Ba}_8\text{Cu}_6\text{Ge}_{40}$ の熱電特性はp型の場合に高いゼーベック係数が期待できる。さらに、キャリア濃度の最適化が実現できれば、p型熱電性能が向上する可能性があることが示唆された。今後の展開として、 $\text{Ba}_8\text{Cu}_6\text{Ge}_{40}$ の組成制御あるいは元素置換について実験を行い熱電性能の向上を追究したいと考えている。

謝 辞

本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務およびJSPS科研費JP20K05136の助成の結果得られたものである。

参考文献

- 1) NEDO事業紹介/エネルギー/省エネルギー/未利用熱エネルギーの革新的活用技術研究開発 https://www.nedo.go.jp/activities/ZZJP_100097.html
- 2) 未利用熱エネルギー革新的活用技術研究組合 <http://www.thermat.jp>
- 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) T. Takabatake, K. Suekuni, T. Nakayama, and E. Kaneshita, "Phonon-glass electron-crystal thermoelectric clathrates: Experiments and theory", *Rev. Mod. Phys.* **86**, 669–716 (2014). DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.86.669>
- 7) H. Anno, K. Suzuki, K. Koga, and K. Matsubara, "Effect of Au substitution of thermoelectric properties of silicon clathrate compounds", in *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
- 8) U. Aydemir, C. Candolfi, A. Ormeci, Y. Oztan, M. Baitinger, N. Oeschler, F. Steglich, and Yu. Grin, "Low-temperature thermoelectric, galvanomagnetic, and thermodynamic properties of the type-I clathrate $\text{Ba}_8\text{Au}_x\text{Si}_{46-x}$ ", *Phys. Rev. B* **84**, 195137 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevB.84.195137
- 9) C. Candolfi, U. Aydemir, M. Baitinger, N. Oeschler, F. Steglich, and Yu. Grin, "High temperature thermoelectric properties of the type-I clathrate $\text{Ba}_8\text{Au}_x\text{Si}_{46-x}$ ", *J. Appl. Phys.* **111**, 043706 (2012). DOI: 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: 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: 10.1007/s11664-014-3118-1
- 13) M. Hokazono, H. Anno and K. Matsubara, "Effect of Cu Substitution on Thermoelectric Properties of Ge Clathrates," *Mater. Trans.* **46**, 1485–1489 (2005). DOI:

- <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.1485>
- 14) S. Johnsen, A. Bentien, G. K. H. Madsen, and B. B. Iversen, "Crystal Structure, Band Structure, and Physical Properties of Ba₈Cu_{6-x}Ge_{40+x} (0 ≤ x ≤ 0.7)", *Chem. Mater.* **18**, 4633–4642 (2006). DOI: <https://doi.org/10.1021/cm061195y>
- 15) N. M-Koblyuk, A. Grytsiv, P. Rogl, H. Schmid, and G. Giester, "The clathrate Ba₈Cu_xGe_{46-x-y}□_y: Phase equilibria and crystal structure," *J. Solid State Chem.* **182**, 1754–1760 (2009). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.04.006>
- 16) J. Xu, J. Wu, H. Shao, S. Heguri, Y. Tanabe, Y. Liu, G.-Q. Liu, J. Jiang, H. Jianga and K. Tanigaki, "Structure and thermoelectric properties of the n-type clathrate Ba₈Cu_{5.1}Ge_{40.2}Sn_{0.7}", *J. Mater. Chem. A* **3**, 19100–19106 (2015). DOI: <https://doi.org/10.1039/C5TA04168F>
- 17) H. Zhang, J.-T. Zhao, M.-B. Tang, Z.-Y. Man, H.-H. Chen, and X.-X. Yang, "Structure and low temperature physical properties of Ba₈Cu₆Ge₄₀", *J. Alloys Comp.* **476**, 1–4 (2009). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.08.044>
- 18) H. K. Sato, H. Tamaki, and T. Kanno, "Large valley degeneracy and high thermoelectric performance in p-type Ba₈Cu₆Ge₄₀-based clathrates", *Appl. Phys. Lett.* **116**, 253901 (2020). DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0009687>
- 19) 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>
- 20) 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>
- 21) 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>
- 22) 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>
- 23) 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>
- 24) 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).
- 25) S. Smidstrup, T. Markussen, P. Vancraeyveld, 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>
- 26) 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Ba₈Au₆Si₄₀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>
- 27) 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", *山陽小野田市立山口東京理科大学紀要*, 4号, 7–15 (2021). <http://ypir.lib.yamaguchi-u.ac.jp/tr/metadata/110>
- 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”, in *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)
- 31) K. Akai, K. Koga, and M. Matsuura, “Electronic Structure and Thermoelectric Properties of Noble Metal Clathrates: $\text{Ba}_8\text{M}_6\text{Ge}_{40}$ (M = Cu, Ag, Au)”, *Mater. Trans.* **48**, 684–688 (2007). DOI: <https://doi.org/10.2320/matertrans.48.684>
- 32) G. D. Mahan, “Good Thermoelectrics,” in *Solid State Physics*, edited by H. Ehrenreich and F. Spaepen, Vol. **51**, (Academic Press, Oval Load, London, UK, 1998) pp.81–157.