

[原著論文]

## 密度汎関数理論によるGa-P同時ドーピングBa<sub>8</sub>Cu<sub>6</sub>Ge<sub>40</sub>クラスレートの電子構造の研究

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

### Density Functional Theory Study of Electronic Structure of Ga-P Co-Doped Ba<sub>8</sub>Cu<sub>6</sub>Ge<sub>40</sub> Clathrate

Hiroaki ANNO and Katsuaki HASHIKUNI

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

#### Abstract

The effect of Ga-P co-doping on the electronic structure has been investigated for p-type clathrate thermoelectric semiconductor Ba<sub>8</sub>Cu<sub>6</sub>Ge<sub>40</sub> by density functional theory (DFT) to study the possibility of carrier control. In Ba<sub>8</sub>Cu<sub>6</sub>Ge<sub>40</sub>, the Fermi energy  $E_F$  lies in the valence band, and Ba<sub>8</sub>Cu<sub>6</sub>Ge<sub>40</sub> is a p-type degenerate semiconductor. For Ga-P, Ga<sub>2</sub>-P, and Ga<sub>3</sub>-P co-doping, the  $E_F$  lies in the conduction band, the energy gap, and the valence band, respectively, indicating that the p/n carrier type and carrier concentration change with the Ga/P ratio. In comparison with Ba<sub>8</sub>Cu<sub>6</sub>Ge<sub>40</sub>, the effect of Ga-P co-doping on the energy dispersion relation at the valence band edge is greater than that at the conduction band edge. Therefore, the effect on the effective mass is greater in the valence band than in the conduction band.

**Keywords:** Thermoelectric generation, Phonon Glass and Electron Crystal (PGEC), Clathrate, Ba<sub>8</sub>Cu<sub>6</sub>Ge<sub>40</sub>, Electronic structure, Ga-P co-doping, 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, Ba<sub>8</sub>Cu<sub>6</sub>Ge<sub>40</sub>, 電子構造, Ga-P 同時ドーピング, 密度汎関数理論 (DFT)

## 1. はじめに

カーボンニュートラルの実現に向けて様々な技術開発と、その早期の社会への実装は重要な課題である。未利用熱を電気エネルギーへ直接変換する熱電発電技術は省エネルギー技術の一つとして貢献が期待されている。熱電材料の設計・開発の指針にフォノン・グラス・エレクトロン・クリスタル (PGEC: Phonon Glass Electron Crystal)<sup>1-3)</sup> の概念がある。この設計指針に沿った候補材料の一つにクラスレート半導体がある<sup>4-6)</sup>。本研究では、中・高温領域のクラスレート半導体の一つであるBa<sub>8</sub>Cu<sub>6</sub>Ge<sub>40</sub>系に注目している。Zintlモデル<sup>7)</sup>によるとこの系ではCu/Ge比に依存して価電子数が増減し、それに伴ってキャリア濃度が増減する。Ba<sub>8</sub>Cu<sub>6</sub>Ge<sub>40</sub>系に関する多くの先行研究ではn型の特性が報告されている<sup>8, 9)</sup>。また、Ba<sub>8</sub>Cu<sub>6</sub>Ge<sub>40</sub>系においてCu組成 (Cu/Ge比) に依存してCu (6c) 欠陥が生成されることが指摘されている<sup>9-11)</sup>。一方、最近の研究でp型のBa<sub>8</sub>Cu<sub>5.7</sub>Ge<sub>40.3</sub>の特性が報告された<sup>12, 13)</sup>。これらの報告を踏まえると合成プロセス (熱的過程) に依存して熱力学的に安定な構造が異なる。つまりCu (6c) 欠陥量が敏感に影響を受け、その結果キャリアタイプにも影響しているのではないかと示唆される。熱電発電素子の基本構成はp・n素子対であるので、p・nキャリアタイプの制御ができることが望ましい。さらに熱電特性の最適化においてキャリア濃度の制御が重要である。

したがって本研究では多元素置換によるBa<sub>8</sub>Cu<sub>6</sub>Ge<sub>40</sub>系クラスレートのp・nキャリア制御の可能性を探ることを目的とした。その可能性のひとつとして、GaNやZnO等の化合物ワイドギャップ半導体のキャリア制御の手法として研究されたドナー・アクセプタ同時ドーピング<sup>14, 15)</sup>の概念をBa<sub>8</sub>Cu<sub>6</sub>Ge<sub>40</sub>系クラスレートに適用してp・nキャリア制御が可能かどうかについて調査することとした。具体的にはBa<sub>8</sub>Cu<sub>6</sub>Ge<sub>40</sub>系クラスレートを対象に密度汎関数理論 (DFT) に基づいてGa-P同時ドーピングによる電子構造への効果を調査した。ここでGa置換は正孔ドーピングの役割、P置換は電子ドーピングの役割をもつとみなし、Ba<sub>8</sub>Cu<sub>5</sub>GaGe<sub>39</sub>P (Ga-P同時ドーピング)、Ba<sub>8</sub>Cu<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>Ge<sub>38</sub>P (Ga<sub>2</sub>-P同時ドーピング)、Ba<sub>8</sub>Cu<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub>Ge<sub>37</sub>P (Ga<sub>3</sub>-P同時ドーピング) のGa/P比の異なる3つの場合について調査した。

## 2. 計算方法

本研究では、Ba<sub>8</sub>Cu<sub>6</sub>Ge<sub>40</sub>、Ba<sub>8</sub>Cu<sub>5</sub>GaGe<sub>39</sub>P (Ga-P同時ドーピング)、Ba<sub>8</sub>Cu<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>Ge<sub>38</sub>P (Ga<sub>2</sub>-P同時ドーピング)、およびBa<sub>8</sub>Cu<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub>Ge<sub>37</sub>P (Ga<sub>3</sub>-P同時ドーピング) を対象物

質とした。Fig. 1 にBa<sub>8</sub>Cu<sub>6</sub>Ge<sub>40</sub>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)<sup>16)</sup> を示す。またFig. 2にブリュアンゾーンを示す。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。

Fig. 3にGa-P, Ga<sub>2</sub>-P, およびGa<sub>3</sub>-Pの同時ドーピングの場合の結晶構造モデルを示す。各同時ドーピングの場合の原子位置は、Ba<sub>8</sub>Cu<sub>5</sub>GaGe<sub>39</sub>P: Ga(6c)-P(24k), Ba<sub>8</sub>Cu<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>Ge<sub>38</sub>P: Ga(6c)-P(24k)-Ga(16i), Ba<sub>8</sub>Cu<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub>Ge<sub>37</sub>P: Ga(6c)-P(24k)-Ga(16i), -Ga(16i)とし、Ga-P-Gaの結合を含む構造とした。本研究では、6c位置に注目した同時ドーピングを前提としているので、Gaは6cに配置し、同時ドーピングの概念に沿ってアクセプタ(Ga)-ドナー(P)-アクセプタ(Ga)となる配置とした。Ga置換を増やしたGa<sub>2</sub>-PとGa<sub>3</sub>-P同時ドーピングの場合、上記前提で候補となる複数の配置の中で全エネルギーが最も低い配置を採用した。ただし、Ga-P, Ga<sub>2</sub>-P, およびGa<sub>3</sub>-Pのいずれの場合もGa-Ga結合排他則を採用した<sup>7, 17, 18)</sup>。

密度汎関数理論 (DFT) による電子構造の計算は、Quantum ATK (ver. U-2022.12) パッケージを使用した<sup>19)</sup>。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Medium, 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) を使用した。電子構造計算における波数k点のサンプリング数は9×9×9とし、状態密度 (DOS) および局所状態密度 (LDOS) の計算における波数k点のサンプリング数は24×24×24とした。それぞれの場合において十分な収束性を確認した。それぞれの対象物質においてDFT計算による構造の最適化を実施した。その決定した構造における格子定数aをTable 1に示す。この最適化構造に対して電子構造を計算した。

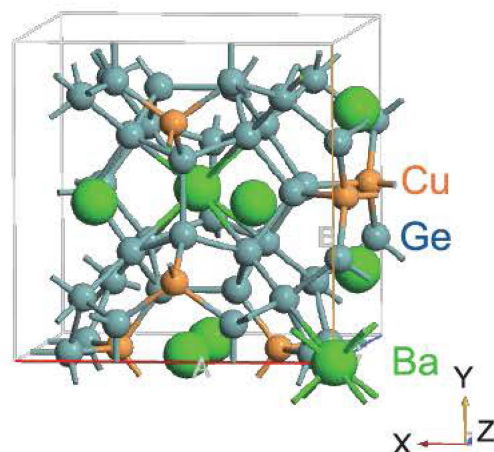


Fig. 1. Crystal structure of Ba<sub>8</sub>Cu<sub>6</sub>Ge<sub>40</sub>.



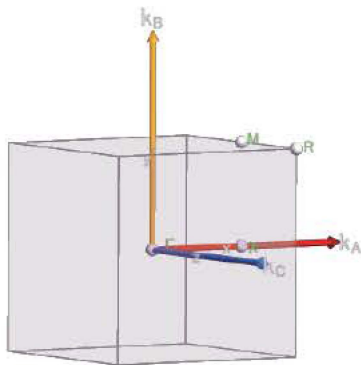


Fig.2. Brillouin zone.

Table 1 Lattice constant of optimized structure by DFT calculation.

| Material   | Lattice constant $a$ (nm) |
|--|---------------------------|
| Ba <sub>8</sub> Cu <sub>6</sub> Ge <sub>40</sub>                   | 1.08421                   |
| Ba <sub>8</sub> Cu <sub>5</sub> GaGe <sub>39</sub> P               | 1.08587                   |
| Ba <sub>8</sub> Cu <sub>5</sub> Ga <sub>2</sub> Ge <sub>38</sub> P | 1.08598                   |
| Ba <sub>8</sub> Cu <sub>5</sub> Ga <sub>3</sub> Ge <sub>37</sub> P | 1.08547                   |

### 3. 結果と考察

Fig. 4はBa<sub>8</sub>Cu<sub>6</sub>Ge<sub>40</sub>, Ba<sub>8</sub>Cu<sub>5</sub>GaGe<sub>39</sub>P, Ba<sub>8</sub>Cu<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>Ge<sub>38</sub>P, およびBa<sub>8</sub>Cu<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub>Ge<sub>37</sub>Pの電子構造計算の結果を示す。全ての対象物質において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。本研究のBa<sub>8</sub>Cu<sub>6</sub>Ge<sub>40</sub>の結果は、Johnsenら<sup>9)</sup>やAkaiら<sup>20)</sup>のBa<sub>8</sub>Cu<sub>6</sub>Ge<sub>40</sub>のDFT計算の結果と類似している。

Ba<sub>8</sub>Cu<sub>6</sub>Ge<sub>40</sub>ではフェルミエネルギー $E_F$  ( $E = 0$ )が価電子帯の中にあり、p型の縮退半導体である。Ba<sub>8</sub>Cu<sub>5</sub>GaGe<sub>39</sub>P, Ba<sub>8</sub>Cu<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>Ge<sub>38</sub>P, およびBa<sub>8</sub>Cu<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub>Ge<sub>37</sub>Pでは、それぞれ $E_F$ は伝導帯の中、エネルギーギャップの中、および価電子帯の中にある。それぞれの場合、n型縮退半導体、真性半導体、およびp型縮退半導体である。したがって、Ga/P比に依存して $E_F$ がシフトし、キャリア濃度が制御できると考えられる。

エネルギーギャップ $E_g$ は、Ba<sub>8</sub>Cu<sub>6</sub>Ge<sub>40</sub>, Ba<sub>8</sub>Cu<sub>5</sub>GaGe<sub>39</sub>P, Ba<sub>8</sub>Cu<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>Ge<sub>38</sub>P, およびBa<sub>8</sub>Cu<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub>Ge<sub>37</sub>Pでそれぞれ0.2386 eV, 0.1300 eV, 0.1004 eV, および0.1070 eVと見積もられた。つまり同時ドーピングによって $E_g$ は減少することが示唆された。なお、DFT計算では $E_g$ は過小評価される傾向があるので、 $E_g$ の増加・減少の変化についての議論にとどめることにする。

全ての対象物質において価電子帯の頂上および伝導帯の底はM点にある。伝導帯底付近に比べて価電子帯頂上付近は比較的フラットな分散が含まれている。同時ドーピングによって価電子帯頂上付近の分散関係に顕著な変化が認められる。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 2に示す。これより同時ドーピングにより価電子帯頂上付近の有効質量の変化が顕著であること、伝導帯底付近の有効質量が増加する傾向のあることが確認できる。

Fig. 5は全状態密度(DOS)および構成する各元素の軌道成分のDOSへの寄与を示す。価電子帯頂上付近は複数の比較的フラットなバンドがあることと多谷効果(M点の

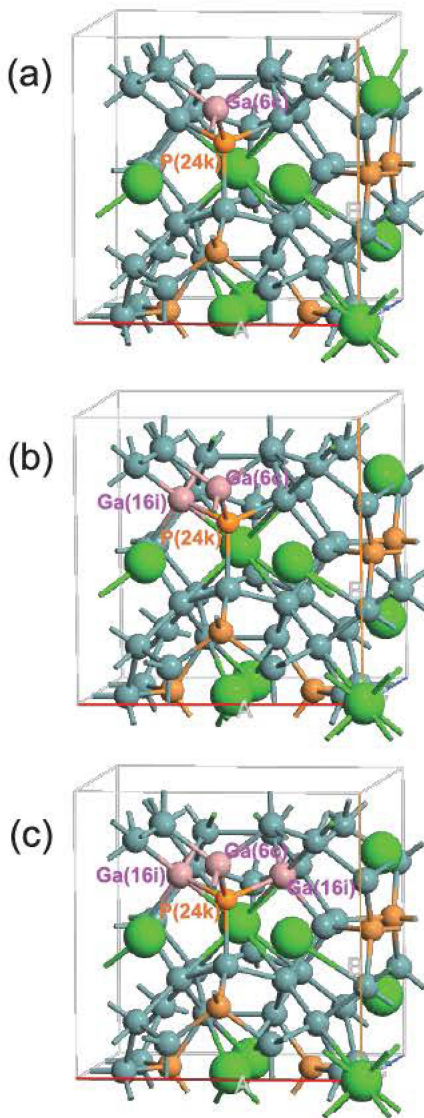


Fig. 3. Structure model of Ba<sub>8</sub>Cu<sub>6</sub>Ge<sub>40</sub> co-doped with (a) Ga-P, (b) Ga<sub>2</sub>-P, and (c) Ga<sub>3</sub>-P.

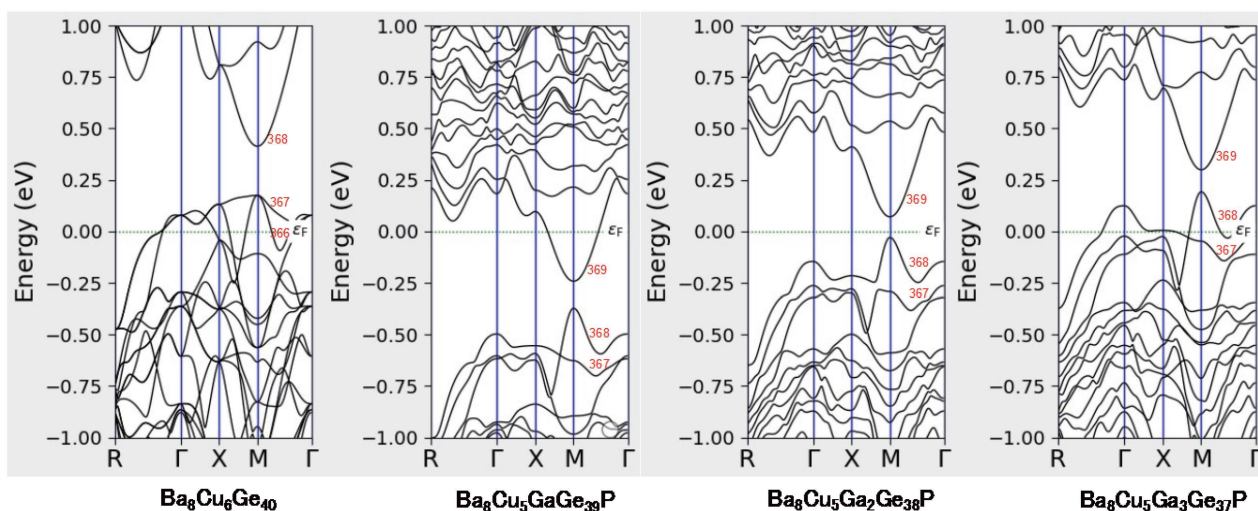


Fig. 4. Band structure for  $\text{Ba}_8\text{Cu}_6\text{Ge}_{40}$ ,  $\text{Ba}_8\text{Cu}_5\text{GaGe}_{39}\text{P}$ ,  $\text{Ba}_8\text{Cu}_5\text{Ga}_2\text{Ge}_{38}\text{P}$ , and  $\text{Ba}_8\text{Cu}_5\text{Ga}_3\text{Ge}_{37}\text{P}$ .

Table 2 Effective mass at M point.

| Material  | Band      | $m^*/m_0$       |                 |                 |
|---|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|
|   |           | [100] direction | [010] direction | [001] direction |
| $\text{Ba}_8\text{Cu}_6\text{Ge}_{40}$                    | CB No.368 | 0.453           | 0.453           | 0.419           |
|   | VB No.367 | -0.133          | -2.849          | -0.174          |
|   | VB No.366 | -2.879          | -0.133          | -0.173          |
| $\text{Ba}_8\text{Cu}_5\text{GaGe}_{39}\text{P}$          | CB No.369 | 0.564           | 0.484           | 0.493           |
|   | VB No.368 | -0.636          | -0.132          | -0.174          |
|   | VB No.367 | -0.251          | 1.304           | -0.278          |
| $\text{Ba}_8\text{Cu}_5\text{Ga}_2\text{Ge}_{38}\text{P}$ | CB No.369 | 0.548           | 0.443           | 0.464           |
|   | VB No.368 | -0.620          | -0.120          | -0.167          |
|   | VB No.367 | -0.235          | 1.785           | -0.270          |
| $\text{Ba}_8\text{Cu}_5\text{Ga}_3\text{Ge}_{37}\text{P}$ | CB No.369 | 0.546           | 0.415           | 0.446           |
|   | VB No.368 | -0.698          | -0.127          | -0.166          |
|   | VB No.367 | -0.226          | 1.924           | -0.270          |

谷間縮退度は  $N_V=12$ ) によりDOSが高い。この電子構造の特徴は、Mahan<sup>21)</sup> の議論によれば熱電材料の物性指標である物質因子 (B因子) を高める点において都合がよい。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、 $\mu$  は移動度、 $m^*$  は有効質量、 $\kappa_L$  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。この観点から、 $\text{Ba}_8\text{Cu}_6\text{Ge}_{40}$  および同時ドーピングした系は価電子帯も伝導帯のどちらもバンド端がM点であり、同時ドーピングにより有効質量が増加するバンドがあるので高いB因子が期待される。

構成する各元素の軌道成分のバンド端近傍におけるDOSへの寄与について議論する。Baの場合、d軌道の価電子帯頂上付近への寄与が大きく、s軌道の伝導帯底付近への寄与が大きい。Cuの場合、p軌道とd軌道の価電子帯頂上付近への寄与が大きく、d軌道の伝導帯底付近への寄与が大きい。Geの場合、p軌道の価電子帯頂上付近および伝導帯底付近への寄与が大きい。Ga、Pの場合、p軌道の価電子帯頂上付近および伝導帯底付近への寄与が大きく、Geと同様にp軌道の寄与が大きいことが確認された。



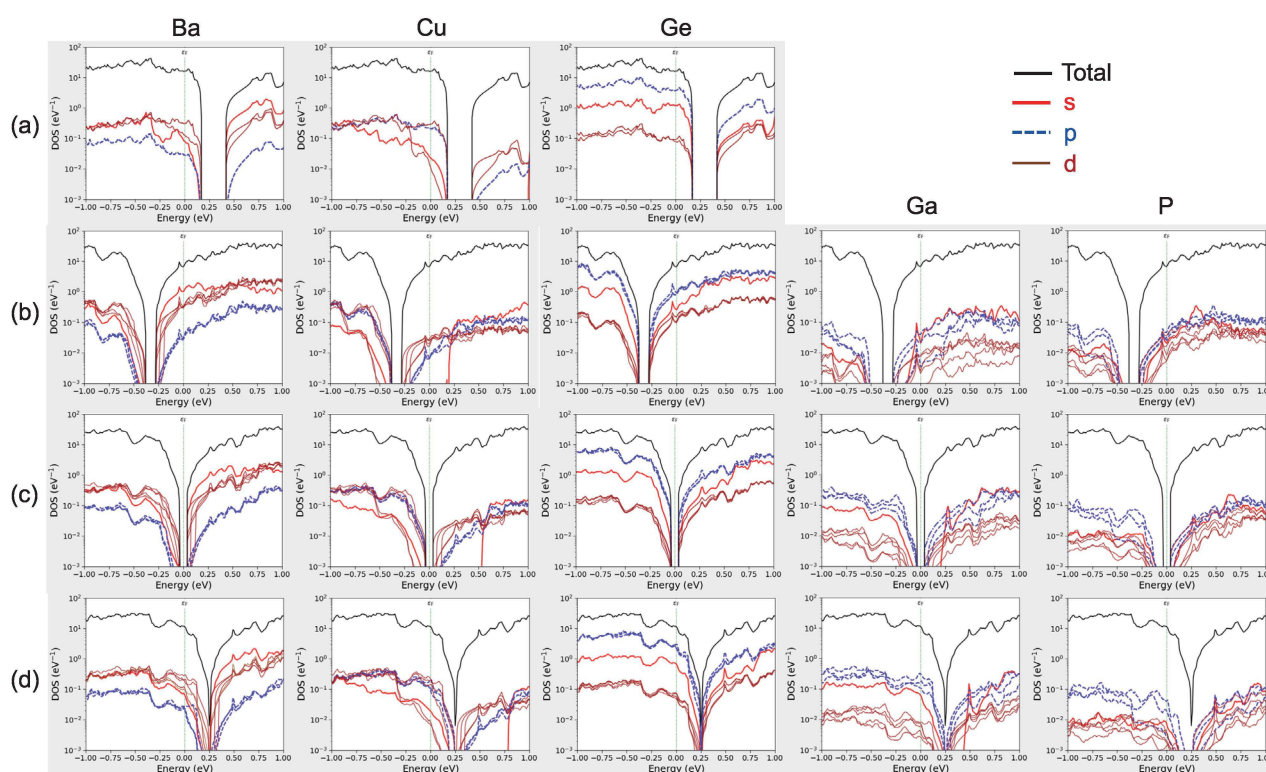


Fig. 5. Density of states (DOS) for (a) Ba<sub>8</sub>Cu<sub>6</sub>Ge<sub>40</sub>, (b) Ba<sub>8</sub>Cu<sub>5</sub>GaGe<sub>39</sub>P, (c) Ba<sub>8</sub>Cu<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>Ge<sub>38</sub>P, and (d) Ba<sub>8</sub>Cu<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub>Ge<sub>37</sub>P.

#### 4. まとめ

DFT計算によってBa<sub>8</sub>Cu<sub>6</sub>Ge<sub>40</sub>におけるGa-P同時ドーピングによる電子構造への効果について調査した。Ga-P, Ga<sub>2</sub>-P, および Ga<sub>3</sub>-P 同時ドーピングによってフェルミエネルギーがシフトしp・nキャリアタイプが変化した。このことは、キャリア濃度をGa/P比によって制御できる可能性を示唆する。また、同時ドーピングによりM点がバンド端であることは維持される。しかし、バンド端近傍の分散関係に顕著な変化が現れる。よって有効質量への効果があることが示された。M点の多谷効果を利用して高いゼーベック係数を維持しキャリア制御できる可能性がある。しかし、同時ドーピングによりエネルギーギャップが減少することが示唆されており、この点は高温域のゼーベック係数を向上させる上で不利である。今後、Ba<sub>8</sub>Cu<sub>6</sub>Ge<sub>40</sub>の多元素置換・組成制御について実験的研究を行い熱電特性への効果を調査したいと考えている。

#### 謝辞

本研究は、東京大学VDEC活動を通して、日本シノプシス合同会社の協力で行われたものである。

#### 参考文献

- 1) G. A. Slack: Design Concepts for Improved Thermoelectric Materials in *MRS Symp. Proc.*, Vol. **478**, T. M. Tritt, M. G. Kanatzidis, H. B. Jr Lyon, G. D. Mahan (Eds.), (MRS Press, 1997) pp. 47–54. DOI: <https://doi.org/10.1557/PROC-478-47>
- 2) 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.
- 3) 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.82.77>
- 4) V. L. Kuznetsov, L. A. Kuznetsova, A. E. Kaliazin, D. M. Rowe: “Preparation and thermoelectric properties of A<sup>II</sup><sub>8</sub>B<sup>III</sup><sub>16</sub>B<sup>IV</sup><sub>30</sub> clathrate compounds”, *J. Appl. Phys.*, **87**, 7871–7875 (2000). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.373469>
- 5) B. C. Sales, B. C. Chakoumakos, R. Jin, J. R. Thompson, and D. Mandrus: “Structural, magnetic, thermal, and transport properties of X<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub>

- ( $X = \text{Eu, Sr, Ba}$ ) single crystals”, *Phys. Rev. B*, **63**, 245113 (2001). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.245113>
- 6) N. P. Blake, S. Lattner, J. D. Bryan, G. D. Stucky, and H. Metiu: “Band structures and thermoelectric properties of the clathrates  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ ,  $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ ,  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$ , and  $\text{Ba}_8\text{In}_{16}\text{Sn}_{30}$ ”, *J. Chem. Phys.*, **115**, 8060 (2001). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1397324>
- 7) M. Christensen, S. Johnsen, and B. B. Iversen: “Thermoelectric clathrates of type I”, *Dalton Trans.*, **39**, 978–992 (2010). DOI: <https://doi.org/10.1039/B916400F>
- 8) 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>
- 9) S. Johnsen, A. Bentien, G. K. H. Madsen, and B. B. Iversen: “Crystal Structure, Band Structure, and Physical Properties of  $\text{Ba}_8\text{Cu}_{6-x}\text{Ge}_{40+x}$  ( $0 \leq x \leq 0.7$ )”, *Chem. Mater.*, **18**, 4633–4642 (2006). DOI: <https://doi.org/10.1021/cm061195y>
- 10) N. M-Koblyuk, A. Grytsiv, P. Rogl, H. Schmid, and G. Giester: “The clathrate  $\text{Ba}_8\text{Cu}_x\text{Ge}_{46-x-y}\square_y$ : Phase equilibria and crystal structure,” *J. Solid State Chem.*, **182**, 1754–1760 (2009). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.04.006>
- 11) 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  $\text{Ba}_8\text{Cu}_{5.1}\text{Ge}_{40.2}\text{Sn}_{0.7}$ ”, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 19100–19106 (2015). DOI: <https://doi.org/10.1039/C5TA04168F>
- 12) 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  $\text{Ba}_8\text{Cu}_6\text{Ge}_{40}$ ”, *J. Alloys Comp.*, **476**, 1–4 (2009). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.08.044>
- 13) H. K. Sato, H. Tamaki, and T. Kanno: “Large valley degeneracy and high thermoelectric performance in p-type  $\text{Ba}_8\text{Cu}_6\text{Ge}_{40}$ -based clathrates”, *Appl. Phys. Lett.*, **116**, 253901 (2020). DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0009687>
- 14) T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida: “Materials Design for the Fabrication of Low-Resistivity p-Type GaN Using a Codoping Method”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L180–L183 (1997). DOI: <https://iopscience.iop.org/article/10.1143/JJAP.36.L180>
- 15) J. Zhang, K. Tse, M. Wong, Y. Zhang, and J. Zhu: “A brief review of co-doping”, *Front. Phys.*, **11**, 117405 (2016). DOI: <https://doi.org/10.1007/s11467-016-0577-2>
- 16) G. Cordier and P. Woll: “Neue ternäre intermetallische Verbindungen mit Clathratstruktur:  $\text{Ba}_8(\text{T,Si})_6\text{Si}_{40}$  und  $\text{Ba}_6(\text{T,Ge})_6\text{Ge}_{40}$  mit  $\text{T} \equiv \text{Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au}$ ”, *J. Less-Common Met.*, **169**, 291–302 (1991). DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(91\)90076-G](https://doi.org/10.1016/0022-5088(91)90076-G)
- 17) M. Christensen and B. B. Iversen: “Host Structure Engineering in Thermoelectric Clathrates”, *Chem. Mater.*, **19**, 4896–4905 (2007). DOI: <https://doi.org/10.1021/cm071435p>
- 18) T. Uemura, K. Akai, K. Koga, T. Tanaka, H. Kurisu, S. Yamamoto, K. Kishimoto, T. Koyanagi, and M. Matsuura: “Electronic structure and thermoelectric properties of clathrate compounds  $\text{Ba}_8\text{Al}_x\text{Ge}_{46-x}$ ”, *J. Appl. Phys.*, **104**, 013702 (2008). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2947593>
- 19) S. Smidstrup, T. Markussen, P. Vanraeyveld, 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>
- 20) K. Akai, K. Koga, and M. Matsuura: “Electronic Structure and Thermoelectric Properties of Noble Metal Clathrates:  $\text{Ba}_8\text{M}_6\text{Ge}_{40}$  ( $\text{M} = \text{Cu, Ag, Au}$ )”, *Mater. Trans.*, **48**, 684–688 (2007). DOI: <https://doi.org/10.2320/matertrans.48.684>
- 21) 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.