

[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

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

Calculation of Thermoelectric Properties of $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ Clathrate on Density Functional Theory and Non-Equilibrium Green's Function Method

Hiroaki ANNO

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

要 約

理想的な熱電材料の設計指針とされるフォノン・グラス・エレクトロン・クリスタル (Phonon Glass Electron Crystal) の候補として注目されるクラスレート半導体の中で、熱電発電応用においてニーズの高い中高温域の材料として期待される p 型 $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ クラスレートの熱電特性について注目している。熱電材料における結晶構造と熱電特性との関係を解明し理解することは熱電性能を飛躍的に向上させる材料を設計する上で重要な課題である。バルクならびにナノ構造を含む熱電デバイス材料の輸送特性の密度汎関数理論 (DFT) に基づく計算において非平衡グリーン関数 (NEGF) 法の活用は有力な手法として期待されている。本研究では NEGF 法を活用した DFT に基づく電子輸送特性の計算を $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ バルクについて実施した。熱電特性の化学ポテンシャル依存性ならびに温度依存性の計算から、 $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ の熱電特性の最適化について考察した。

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, $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$, 電子輸送特性, 密度汎関数理論 (DFT), 非平衡グリーン関数 (NEGF) 法

Abstract

Semiconducting clathrates have attracted much attention as a potential candidate of thermoelectric material based on the guideline of material design concept for ideal thermoelectric material, so called Phonon Glass and Electron Crystal (PGEC). Among them, p-type $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ clathrate is an important material system used for the application of thermoelectric generation at middle and high temperatures. It is an important issue to elucidate the relationship between structure and thermoelectric properties for designing a material with significantly improved thermoelectric figure of merit. The density functional theory (DFT) using non-equilibrium Green's function (NEGF) method (DFT+NEGF) may be a powerful tool to calculate the transport properties of thermoelectric materials, including bulk and nanoscale systems. In the present study, we report the calculation of thermoelectric transport properties of bulk $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ clathrate on DFT+NEGF, and discuss the optimization of thermoelectric properties from the dependence of thermoelectric properties on chemical potential and temperature.

Keywords: Thermoelectric 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

熱電発電は、ゼーベック効果を動作原理とする固体素子による熱を直接電気に変換する技術であり、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応用に期待が高まっている。熱電発電素子の高効率化のために、素子に使用する材料に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 が求められ、無次元熱電性能指数 $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ (T は絶対温度) によって評価される。

シリコン (Si) 元素を主成分とするクラスレート半導体 ($\text{Ba}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_{30}$, $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$ 等) 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)¹⁾ の有力な候補材料の一つとされている²⁾。PGEC とは、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のことである。クラスレート半導体は、籠状のホスト格子 (結晶構造の骨格) に内在する空間にゲスト原子を内包する特異な結晶構造を有する。ホスト格子は共有性の化学結合で形成されているがゲスト原子とは静電的な緩い結合によってゲスト原子の熱振動 (ラットリング: rattling という) が大きい。これに起因して熱を輸送するフォノンが散乱されてアモルファス物質に匹敵する非常に低い格子熱伝導率をもつ³⁾。この性質は熱電材料として非常に有利な点である。

本研究では、中・高温度領域の Si 系クラスレート半導体に注目している。熱電発電素子の基本構造は p 型と n 型の素子対である。多くの Si 系クラスレート半導体は n 型であり、p 型の開発が課題である。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 型であるが、熱電性能の改善が課題である⁴⁻¹⁰⁾。

熱電材料開発において結晶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である。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¹¹⁻¹⁵⁾。

本研究では Si 系クラスレート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 $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ バルクの基本的な電

子輸送特性の計算を実施し、熱電特性の最適化について考察する。

2. 理論および計算方法

Landauer の電子輸送の理論に基づくと電流はつぎの関係式で与えられる¹¹⁻¹⁷⁾。

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \zeta(\varepsilon) \times [f_{FD}(\varepsilon, \mu_R, T_R) - f_{FD}(\varepsilon, \mu_L, T_L)] \quad (1)$$

ここで、 e は素電荷、 h はプランク定数、 $\zeta(\varepsilon)$ はエネルギー ε における電子輸送係数、 f_{FD} は左右電極におけるフェルミ・ディラック統計分布関数である。化学ポテンシャル差 $\Delta\mu = \mu_R - \mu_L$ が小さい場合 (あるいはバイアス電位差 $\Delta V = \Delta\mu / e$ が小さい場合)、温度差が小さい場合 $\Delta T = T_R - T_L$ 、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) は次式により与えられる。

$$S = - \left. \frac{dV}{dT} \right|_{I=0} = - \frac{1}{eT} \frac{K_1}{K_0} \quad (2)$$

$$G = \left. \frac{dI}{dV} \right|_{dT=0} = e^2 K_0 \quad (3)$$

$$K_e = \left. \frac{dI_Q}{dT} \right|_{I=0} = - \frac{1}{T} \left(K_2 - \frac{K_1^2}{K_0} \right) \quad (4)$$

ここで、 $I_Q = dQ/dt$ は熱流量、 K_n は次式で与えられる。

$$K_n = \frac{2}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \zeta(\varepsilon) (\varepsilon - \mu)^n \times \left(- \frac{\delta f_{FD}(\varepsilon, \mu, T)}{\delta \varepsilon} \right) d\varepsilon \quad (5)$$

本研究では、DFT+NEGF 法により電子輸送係数 $\zeta(\varepsilon)$ を計算し、(2)–(5) 式に基づいて熱電輸送係数 (S, G, K_e) を計算した。これらの熱電輸送係数から、

フォノン成分 K_{ph} を $K_{ph} = 0$ とした場合の熱電性能指数 $Z_e T = S^2 G T / K_e$ を見積もった。

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¹⁷⁾。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 Medium¹⁸⁾, 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)¹⁹⁾ を使用した。

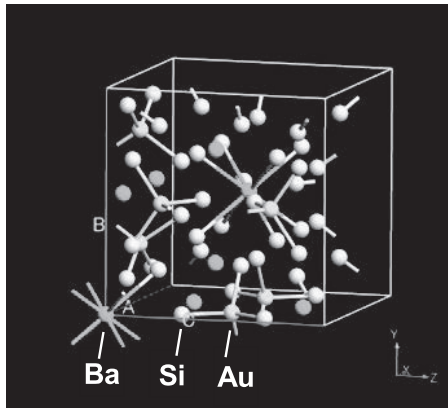


Fig. 1. Crystal structure for $Ba_8Au_6Si_{40}$.

Fig.1 に $Ba_8Au_6Si_{40}$ 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²⁰⁾ 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, $(x, y, z) = (0.183, 0.311, 0.119)$ とした。この場合の構成原子の位置 (Wyckoff サイト) は, Ba 原子位置 $2a: (0, 0, 0)$ および $6d: (1/4, 1/2, 0)$, Au 原子位置 $6c: (1/4, 0, 1/2)$, Si 原子位置 $16i: (x, x, x)$ および $24k: (0, y, z)$ となる。Fig.1 の結晶構造に対して $Ba_8Au_6Si_{40}$ の電子構造の DFT 計算を実施した。

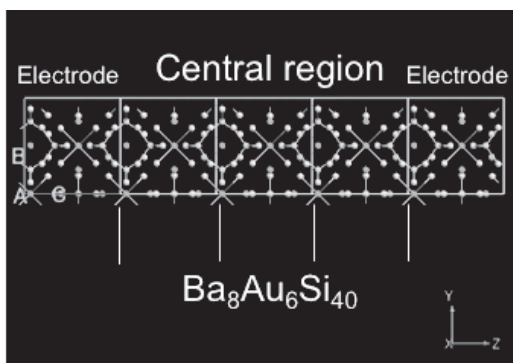


Fig. 2. Model of $Ba_8Au_6Si_{40}$ device structure for DFT+NEGF calculation.

$Ba_8Au_6Si_{40}$ 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 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 $Ba_8Au_6Si_{40}$ とし, 中央領域は $Ba_8Au_6Si_{40}$ の格子定数の 3 倍の長さ ($3a$) とした。したがって, 左右の電極領域と中央領域は連続的に結合しているので界面抵抗は存在せず, 本質的に $Ba_8Au_6Si_{40}$ バルクの熱電輸送係数を計算することに相当する。なお, 電子輸送係数 $\zeta(\varepsilon)$, 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 軸方向となる。

3. 結果と考察

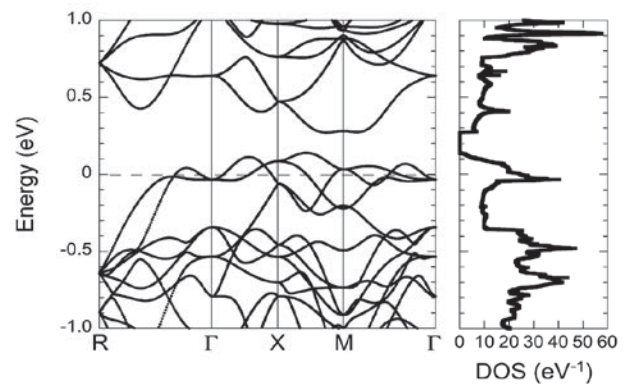


Fig. 3. Electronic structure and density of states (DOS) for $Ba_8Au_6Si_{40}$.

Fig.3 は $Ba_8Au_6Si_{40}$ の電子構造と状態密度 (DOS) の計算結果を示す。電子構造は価電子帯と伝導帯を形成しエネルギーギャップ E_g が開いている。 $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ ($E_g = 0.89$ eV) や $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$ ($E_g = 0.71$ eV) の DFT 計算 (EV-GGA) の結果²¹⁾ や $Ba_8Au_6Si_{40}$ の DFT 計算の結果 ($E_g =$ 約 0.08 eV)⁶⁾ と比較すると $Ba_8Au_6Si_{40}$ のエネルギーギャップ E_g は相対的に小さい傾向にあると推定される。 $Ba_8Au_6Si_{40}$ のゼーベック係数の温度依存性から見積もられた実験値は, $0.125 - 0.150$ eV ($Ba_8Au_xSi_{46-x}$)⁷⁾, 0.12 eV ($Ba_8Au_{5.1}Si_{40.9}$)⁸⁾ である。DFT (GGA) 計算ではエネルギーギャップは過小評価される傾向があると知られている。そのため E_g の値の議論をこれ以上することは控える。基本的なバンド構造の特徴は, Aydemir ら⁶⁾, Zeiringer ら⁸⁾, Akai ら²⁰⁾ の $Ba_8Au_6Si_{40}$ の DFT 計算の結果と一致している。

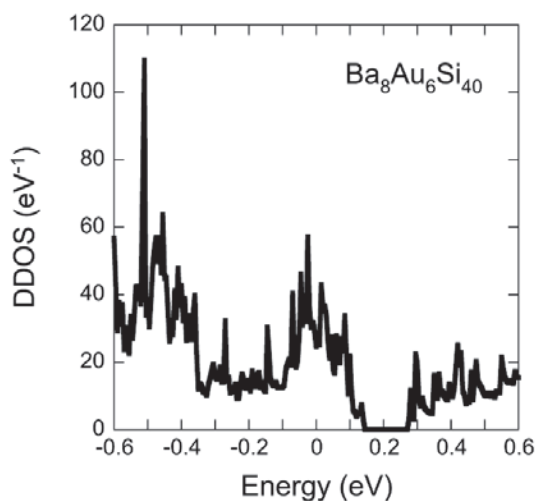


Fig. 4. Device density of states (DDOS) as a function of chemical potential for $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$.

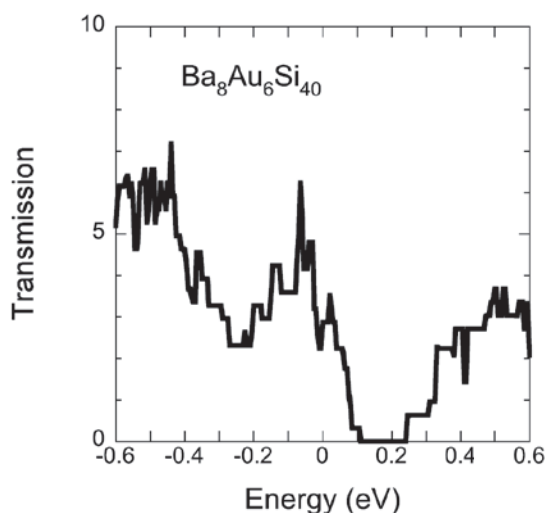


Fig. 5. Transmission spectrum for $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$.

フェルミエネルギー E_F ($E = 0$) が価電子帯の中にあり, $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ 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。価電子帯の頂上は X 点と M 点の間にあり, 伝導帯の底は M 点近傍にある。いずれもバンドの分散がフラットであるため, もしドーピング制御 (フェルミエネルギーのシフト) が実現できれば比較的高いゼーベック係数が期待できる。

Fig. 4 は Fig. 2 の $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ デバイス構造における状態密度 (DDOS: Device Density of States) を示す。Fig. 5 は $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ の電子輸送係数スペクトルを示す。電子輸送係数は $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ の状態密度 (DOS もしくは DDOS) と密接に関連している。エネルギー $E <$ 約 0.1 eV の領域は価電子帯 DOS を反映し, $E >$ 約 0.3 eV の領域は伝導帯 DOS を反映しており, 電子輸

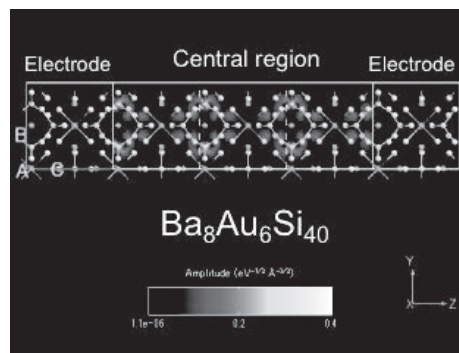


Fig. 6. The distribution of electron transmission eigenstate (amplitude of transmission) of a cut plane for $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$.

送係数がゼロの領域はエネルギーギャップに対応していると考えられる。

Fig. 6 にデバイス構造と共にエネルギー $E = 0$ における固有状態の強度分布 (カット面) を表示している。固有状態の強度は主にホストの Si 原子と Au 原子の周辺で高く, ゲスト Ba 原子の周辺では低い。このことは電子構造の骨格がホスト格子の共有性結合からなるクラスレートの特徴を反映しており, キャリアが主にホスト格子を伝導することに対応していると考えられる。

Fig. 7 (a) – (d) 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 , 熱コンダクタンス K_e , 熱電性能指数 $Z_e T$ のスペクトル (化学ポテンシャル E 依存性) を示す。Fig. 8 (a) – (d) はそれぞれ化学ポテンシャルエネルギー $E = 0$ eV, 0.05 eV, 0.10 eV, 0.12 eV, 0.15 eV におけるゼーベック係数 S , 電気コンダクタンス G , 熱コンダクタンス K_e , 熱電性能指数 $Z_e T$ の温度依存性を示す。Fig. 5 および Fig. 7 (b), (c) からわかるように, 電気コンダクタンス G および熱コンダクタンス K_e のスペクトルは電子輸送係数スペクトルを反映してスペクトル形状が類似している。Fig. 7 (a) – (d) より, 室温におけるエネルギー $E = 0$ (フェルミエネルギー E_F) における各値は $S = 19 \mu\text{V}/\text{K}$, $G = 137 \mu\text{S}$, $K_e = 0.775 \text{ nW}/\text{K}$, $Z_e T = 0.019$ であった。Fig. 7 (a) より $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ のゼーベック係数は室温において p 型領域では最大で $246 \mu\text{V}/\text{K}$ ($E = 0.175$ eV), n 型領域で最大 (大きさ) で $-192 \mu\text{V}/\text{K}$ ($E = 0.250$ 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) が高いのは価電子帯において比較的フラットな分散が多く, 状態密度も伝導帯と比べて高い (急峻) ためと考えられる。化学量

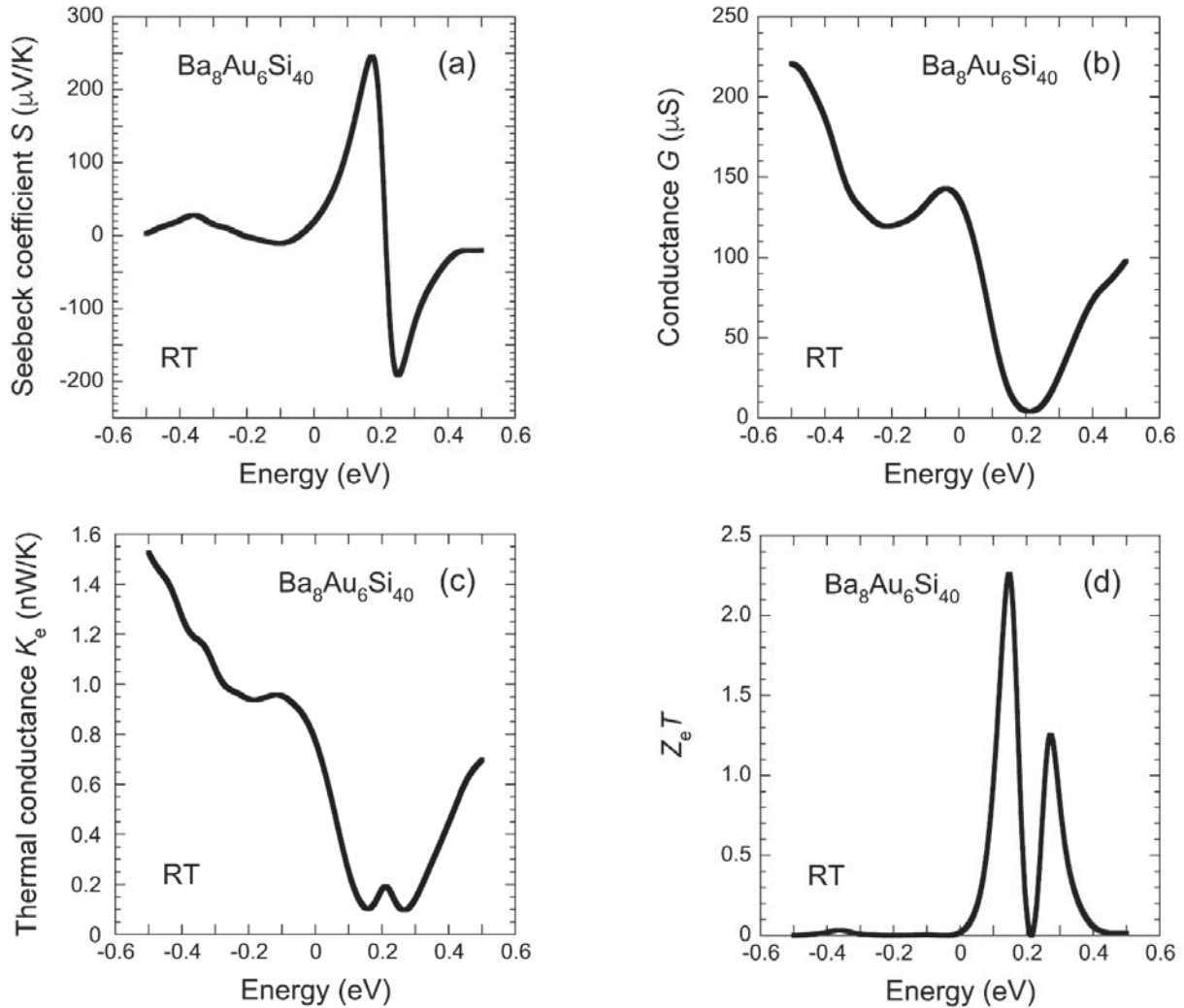


Fig. 7. Thermoelectric coefficients (a) Seebeck coefficient S , (b) electrical conductance G , (c) electronic thermal conductance K_e , and (d) electronic thermoelectric figure of merit $Z_e T$ at room temperature as a function of chemical potential for $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$.

論組成の $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ から Au 組成を減少させる組成制御によりフェルミエネルギーをシフト（キャリア濃度の制御）ができれば高いゼーベック係数が p 型と n 型の両方で期待できる。Fig. 7 (d) より、フェルミエネルギーのシフト（キャリア濃度の制御）ができれば室温の $Z_e T$ は p 型領域で最大で約 2.26 ($E = 0.150$ eV) となる。

Fig.8 の温度依存性においてエネルギーが $E = 0$ eV から 0.15 eV へ変化すると、ゼーベック係数は増加し、電気コンダクタンスは減少する。これはエネルギーが $E = 0$ eV から 0.15 eV へ変化すると、キャリア（正孔）濃度が減少することに対応している。エネルギー $E = 0$ eV の場合、ゼーベック係数は高温領域まで単調に増加しており 1000 K までの温度領域では真性領域（バイポーラ効果）による影響（ゼーベック係数の顕著な

減少）は現れていない。しかし、エネルギーが $E = 0.05$ eV から $E = 0.15$ eV へ増加すると、ゼーベック係数の大きさが最大となる温度が低温側へシフトする。この原因はキャリア（正孔）濃度の減少に伴い真性領域（バイポーラ効果）による影響がより低温で顕著に現れるためと考えられる。電気コンダクタンスは、エネルギー $E = 0$ eV, 0.05 eV では温度の上昇に伴い緩やかに減少、 $E = 0.10$ eV, 0.12 eV, 0.15 eV では温度の上昇に伴い緩やかに増加する。 $E = 0$ eV, 0.05 eV はキャリア濃度の高い場合に相当し縮退半導体的（金属的）な振る舞い、 $E = 0.10$ eV, 0.12 eV, 0.15 eV はキャリア濃度が低い場合に相当し半導体的な振る舞いになっていると考えられる。一方、熱コンダクタンスはウィーデマン・フランツ則により温度の上昇に伴い緩やかに増加する。その結果、エネルギーが E

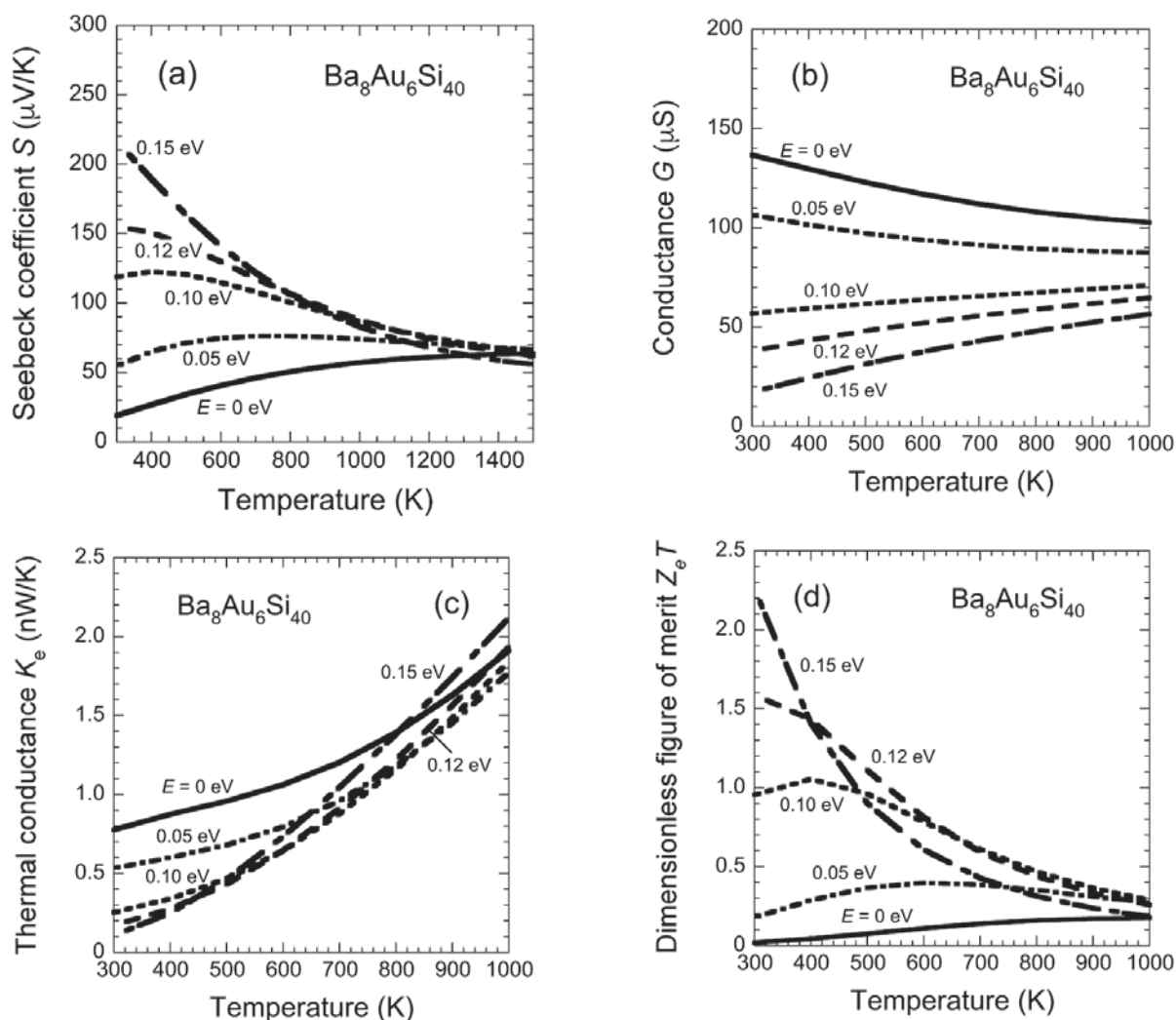


Fig. 8. Temperature dependence of thermoelectric coefficient (a) Seebeck coefficient S , (b) electrical conductance G , (c) electronic thermal conductance K_e , and (d) electronic thermoelectric figure of merit $Z_e T$ at various chemical potential values $E = 0, 0.05, 0.10, 0.12$, and 0.15 eV for $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$.

$= 0$ eV から 0.15 eV へ増加するに伴い熱電性能指数 $Z_e T$ の最大値が増加し、最大値をとる温度が低温側へシフトする。 $E = 0$ eV の場合、 1100 K 付近で $Z_e T$ の最大値は約 0.176 であった。 $E = 0.150$ eV の場合、 $Z_e T$ は 300 K で約 2.26 であった。したがって、フェルミエネルギーのシフト（キャリア濃度の制御）により熱電性能が向上する可能性があることが判明した。

4. まとめ

NEGF 法を活用した DFT 計算によって $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ の電子構造、電子輸送係数、および熱電輸送係数をシミュレーションした。 $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ は p 型熱電材料とし

て高いゼーベック係数を有し、フェルミエネルギーのシフト（キャリア濃度の最適化）により熱電性能指数が向上する可能性があることが判明した。しかし、今後の課題としてフォノン輸送係数およびフォノン輸送特性（格子熱伝導率）を計算し、熱電性能指数 ZT の見積もりによる材料の評価が必要である。

さらに今後の展望について述べる。キャリア濃度の制御のために、Au 組成を制御した $\text{Ba}_8\text{Au}_x\text{Si}_{46-x}$ の熱電特性の調査の報告⁶⁻¹⁰⁾によると Au 組成によってキャリア濃度が増加するものの電子構造にも影響があることが推測される。したがって、リジッドバンドを前提とした最適化の議論では不十分であると考えられる。そこで今後の研究として、第四元素による置換や同時

ドーピングの概念の適応²²⁾など新たな材料設計を取り入れた開発を検討する。加えて、ナノ界面の導入によ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²³⁾によるゼーベック係数巨大化などのナノ構造導入・制御による熱電輸送係数の最適化の可能性についても展開する。

謝辞

本研究は、JSPS 科研費 JP17K06841 の助成の結果得られたものである。

参考文献

- 1) 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.
- 2) 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.
- 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.82.779>
- 4) 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>
- 5) 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
- 6) 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
- 7) 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
- 8) 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
- 9) 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
- 10) 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
- 11) 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>
- 12) T. Yamamoto, K. Watanabe, and K. Mii, "Empirical-potential study of phonon transport in graphitic ribbons", *Phys. Rev. B* **70**, 245402 (2004). DOI: 10.1103/PhysRevB.70.245402
- 13) 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: 10.1103/PhysRevLett.103.055502
- 14) 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>
- 15) 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>
- 16) 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).
- 17) 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>
- 18) 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>
- 19) 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>
- 20) 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
- 21) G. K. H. Madsen, K. Schwarz, P. Blaha, and D. J. Singh, “Electronic structure and transport in type-I and type-VIII clathrates containing strontium, barium, and europium”, *Phys. Rev. B* **68**, 125212 (2003).
DOI: 10.1103/PhysRevB.68.125212
- 22) H. Anno, T. Ueda, and K. Okamoto, “Effects of Codoping with Ga and P on Thermoelectric Properties of $\text{Ba}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_{30}$ Clathrate System”, *J. Electron. Mater.* **46**, 1730–1739 (2017).
DOI: 10.1007/s11664-016-5219-5
- 23) 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>