

博士論文（要約）

擬1次元および擬2次元物質における  
高性能熱電変換材料の探索

佐藤 直大



# 目次

第 1 章	序論	1
1.1	研究の背景	1
1.2	熱電効果	2
1.3	熱電材料の設計指針	5
1.4	擬低次元熱電材料	7
1.5	本研究の目的	9
1.6	本論文の構成	10
第 2 章	Fe-Ge 系非整合チムニーラダー相	11
2.1	背景	11
2.1.1	チムニーラダー相の特徴	11
2.1.2	熱電材料としてのチムニーラダー相	12
2.1.2.1	従来のチムニーラダー相の問題点	14
2.1.2.2	Fe-Ge 系チムニーラダー相	17
2.2	本章の概要	20
2.3	近似構造 $\text{Fe}_2\text{Ge}_3$ の第一原理バンド計算と輸送特性計算	21
2.3.1	計算方法	22
2.3.1.1	バンド計算	22
2.3.1.2	Boltzmann 輸送理論に基づく熱電特性計算	24
2.3.2	計算結果と考察	25
2.4	$\text{FeGe}_y$ 多結晶試料の熱電特性	30
2.4.1	試料作製	30
2.4.2	試料評価	32
2.4.2.1	相同定	32

2.4.3	熱電特性の評価 . . . . .	32
2.4.3.1	測定の手順 . . . . .	32
2.4.3.2	実験結果と考察 . . . . .	35
2.5	(3 + 1)次元超空間群に基づく FeGe <sub>γ</sub> の結晶構造解析 . . . . .	37
2.5.1	解析の手順 . . . . .	37
2.5.2	解析結果と考察 . . . . .	41
2.6	元素置換による FeGe <sub>γ</sub> の熱的安定性の改善 . . . . .	42
2.6.1	試料作製 . . . . .	45
2.6.2	試料評価 . . . . .	45
2.6.2.1	相同定 . . . . .	45
2.6.2.2	格子定数と VEC . . . . .	47
2.6.2.3	微細組織観察と組成分析 . . . . .	50
2.6.2.4	熱的安定性と固溶限 . . . . .	51
2.6.3	熱電特性の評価 . . . . .	52
2.6.3.1	測定の手順 . . . . .	52
2.6.3.2	実験結果と考察 . . . . .	55
2.7	小括 . . . . .	56
第 3 章	トンネル構造を有する硫化物 CuTaS <sub>3</sub> . . . . .	63
3.1	背景 . . . . .	63
3.1.1	Phonon Glass Electron Crystal . . . . .	63
3.1.1.1	充填スクッテルダイト . . . . .	63
3.1.1.2	クラスレート . . . . .	64
3.1.2	擬 1 次元トンネル構造 . . . . .	64
3.2	本章の概要 . . . . .	66
3.3	CuTaS <sub>3</sub> の第一原理バンド計算と輸送特性計算 . . . . .	67
3.3.1	計算方法 . . . . .	67
3.3.1.1	バンド計算 . . . . .	67
3.3.1.2	Boltzmann 輸送理論に基づく熱電特性計算 . . . . .	67
3.3.2	計算結果と考察 . . . . .	67
3.4	CuTaS <sub>3</sub> 多結晶試料の熱電特性 . . . . .	69
3.4.1	試料作製 . . . . .	70
3.4.2	試料評価 . . . . .	73

---

3.4.2.1	相同定 . . . . .	73
3.4.3	熱電特性の評価 . . . . .	73
3.4.3.1	測定の手順 . . . . .	73
3.4.3.2	実験結果と考察 . . . . .	73
3.5	トンネル構造へのゲスト原子充填の検討 . . . . .	75
3.5.1	計算方法 . . . . .	75
3.5.1.1	熱力学的安定性評価 . . . . .	78
3.5.1.2	動的安定性評価 . . . . .	79
3.5.2	計算結果と考察 . . . . .	80
3.6	小括 . . . . .	81
第 4 章	アームチェア型層状構造を有するテルル化物 $\text{In}_2\text{Te}_5$	85
4.1	背景 . . . . .	85
4.1.1	擬 2 次元層状構造を有する熱電材料 . . . . .	85
4.1.2	$\text{In}_2\text{Te}_5$ に関する先行研究 . . . . .	86
4.2	本章の概要 . . . . .	88
4.3	$\text{In}_2\text{Te}_5$ の第一原理バンド計算と輸送特性計算 . . . . .	88
4.3.1	計算方法 . . . . .	88
4.3.1.1	バンド計算 . . . . .	88
4.3.1.2	Boltzmann 輸送理論に基づく熱電特性計算 . . . . .	88
4.3.2	計算結果と考察 . . . . .	89
4.4	$\text{In}_2\text{Te}_5$ 多結晶試料の熱電特性 . . . . .	90
4.4.1	試料作製 . . . . .	93
4.4.2	試料評価 . . . . .	93
4.4.2.1	相同定 . . . . .	93
4.4.3	熱電特性の評価 . . . . .	94
4.4.3.1	測定の手順 . . . . .	94
4.4.3.2	実験結果と考察 . . . . .	94
4.5	第一原理計算に基づく格子熱伝導率解析 . . . . .	98
4.5.1	計算方法 . . . . .	98
4.5.2	計算結果と考察 . . . . .	99
4.6	小括 . . . . .	99

---

第 5 章 結論	103
謝辭	107
参考文献	109

# 第 1 章

## 序論

### 1.1 研究の背景

化石燃料の枯渇問題をはじめとしたエネルギー問題が深刻化する現代社会において、再生可能性や持続可能性を考慮した代替エネルギーの開発および安定供給は喫緊の課題であると言える。図 1.1 に示す通り、現在の一次エネルギーの約 3 分の 2 が最終的に熱として排出されている [1] もの、熱の長距離輸送や長期間の貯蔵に関する技術は未発達であるため、そのほとんどが未利用排熱として捨てられている。未利用排熱を高効率で電力に変換することができれば、送電が可能になるだけでなく、発電手段の多様化の観点から非常時への備えとして有用である。

固体素子を用いた熱電変換による発電は、Seebeck 効果による熱エネルギーから電気エネルギーへの直接変換であるという特徴を有し、原則として変換効率が素子の大きさに依存しないため、多様な熱源に適用できる可能性がある。また、排熱温度に応じた熱電材料を選択することで、幅広い温度領域の熱源に対応することができる。図 1.2 に熱電素子および発電モジュールの模式図を示す。発電用の素子を形成する際は、多数キャリアが正孔（ホール）である p 型熱電材料と、多数キャリアが電子である n 型熱電材料を一对にして、電極を介して電流に対しては直列に、かつ熱流に対しては並列になるように  $\Pi$  型に配置することで効率の良い発電が可能になる<sup>\*1</sup>。熱電発電は高い汎用性から広範囲の応用が期待されながらも、現状では発電効率が十分とは言えず、広く民生利用されるまでには至っていない。

熱電材料の性能は、 $S$  を Seebeck 係数、 $\sigma$  を電気伝導率、 $\kappa$  を熱伝導率、 $T$  を絶対温度とし

---

<sup>\*1</sup> p 型材料と n 型材料の相性（例えば、著しい電気抵抗率の差や熱膨張率の差など）が悪い材料系においてモジュールを形成する際に、片方の極性の材料のみを用いることを想定したユニレグ型のモジュールも提案されているが、あまり良い発電効率は得られていない [2,3].

て、次式で表される無次元性能指数  $ZT$  によって評価される。

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (1.1)$$

ここで、 $S^2 \sigma$  の部分を出力因子（パワーファクター）と呼ぶ。通常、熱伝導率  $\kappa$  は電子の寄与である電子熱伝導率  $\kappa_{el}$  と格子振動（フォノン）の寄与である格子熱伝導率  $\kappa_{ph}$  の和と考えて良い<sup>\*2</sup>。導出は省略するが、熱電発電における最大エネルギー変換効率  $\eta_{max}$  は、 $ZT$  を用いて、

$$\eta_{max} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + T_c/T_h} \quad (1.2)$$

と表される。ここで、 $T_h$  は高温側の温度、 $T_c$  は低温側の温度、 $\bar{T}$  は平均温度 ( $\bar{T} \equiv (T_h + T_c)/2$ ) である。 $(T_h - T_c)/T_h$  の因子はカルノー効率に対応する。図 1.3 に  $\eta_{max}$  の  $ZT$  依存性を示す。 $\eta_{max}$  は  $ZT$  の単調増加関数になっている。高温側と低温側の温度差を 300 K とすると、 $ZT = 1$  の時におよそ 10% の変換効率を得られることになる。 $ZT \geq 1$  が長らく実用化の目安とされていたが、近年の材料開発の活発化や産業界からの要請を受けて、近年では更に高い目標値を課される傾向にある。

熱電発電の広範な社会実装の観点から熱電材料に求められる要件は、 $ZT$  の改善は言うに及ばず、低コスト、環境調和性、軽量性、優れた機械的特性など多岐に渡る。くわえて、1.3 節で述べるように、高い変換効率を発揮できる、即ち  $ZT$  がピークを示す温度領域が物質によって異なるため、ごく少数の高性能材料であらゆる要請に応えるのは困難である。従って、第一原理計算をはじめとした計算科学や、最近ではデータ科学を援用し、網羅的な物質探索による実用的な熱電材料の候補物質探索が世界中で行われている。

## 1.2 熱電効果

本節では熱エネルギーと電気エネルギーを相互に変換する熱電効果について概説する。

Seebeck 効果は、異種金属の接合部両端に温度差を与えた時に起電力が生じる現象として 1821 年に発見された。その後、金属だけでなく様々な物質において Seebeck 効果が見出され、半導体において大きな Seebeck 係数  $S$  が得られることが確認された。図 1.4 に示すように、高温側温度を  $T_H$ 、低温側温度を  $T_C$  とすると、温度差  $\Delta T \equiv T_H - T_C$  に比例する熱起電力  $\Delta V$  が得られる。この関係は、Seebeck 係数  $S$  を用いて、

<sup>\*2</sup> 特定の物質系および温度領域においては、少数キャリアの励起による両極性伝導の寄与、スピノンによる寄与、マグノンによる寄与等を考慮する必要がある。本論文では特に断らない限り、 $\kappa$  は電子熱伝導率  $\kappa_{el}$  と格子熱伝導率  $\kappa_{ph}$  の和として考えることにする。



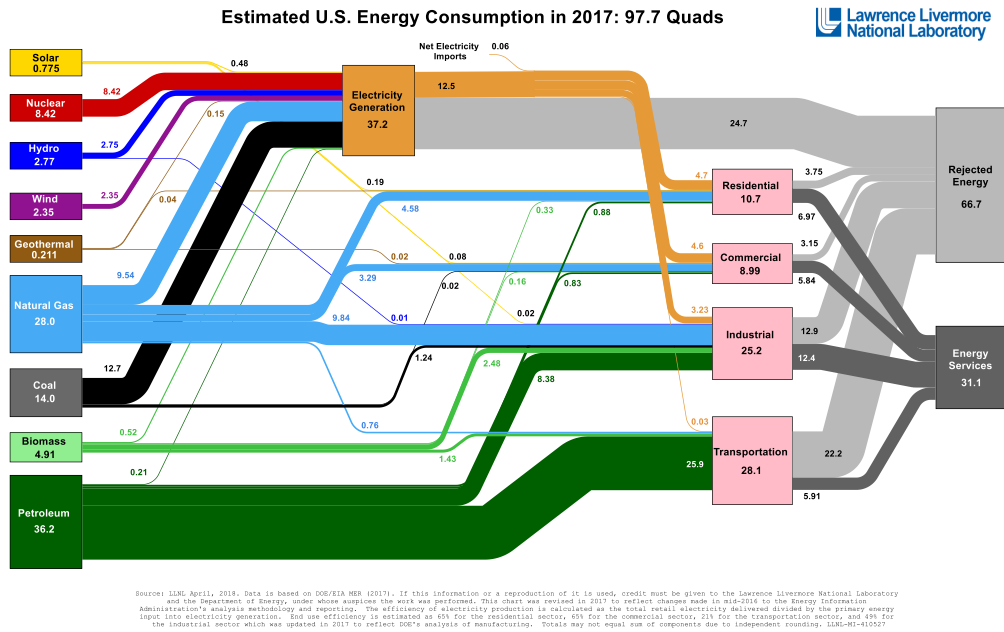


図 1.1 Lawrence Livermore National Laboratory によって発表された 2017 年の米国におけるエネルギーフロー図 [1].

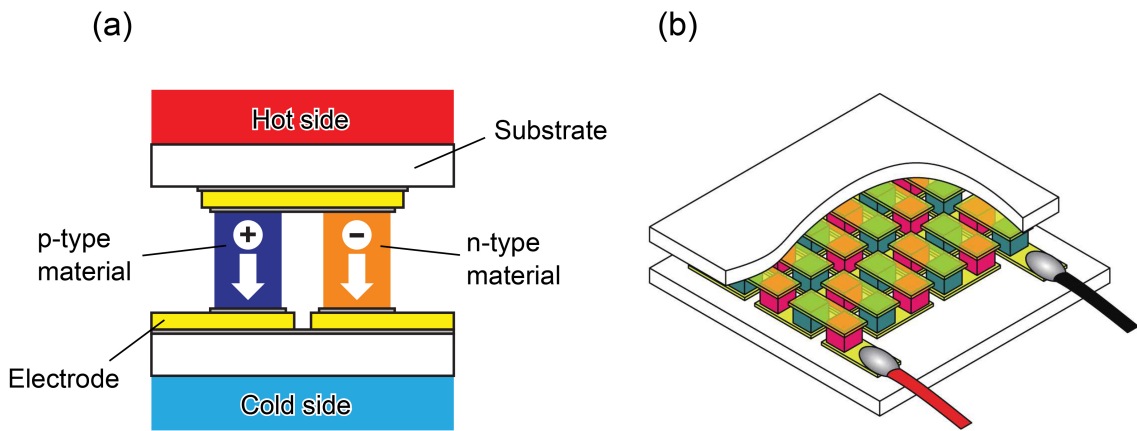


図 1.2 (a) Π 型熱電素子の模式図, (b) 素子を集積した発電モジュールの模式図.

$$\Delta V = S \Delta T \quad (1.3)$$

と書ける。一般的に多数キャリアが電子である n 型材料であれば  $S$  の符号は負に、多数キャリアがホールである p 型材料であれば  $S$  の符号は正になる\*3。多くの金属では  $S$  は  $10 \mu\text{V K}^{-1}$

\*3 多数キャリアという概念については注意を要する。Hall 効果においては、キャリアの有効質量の符号によって

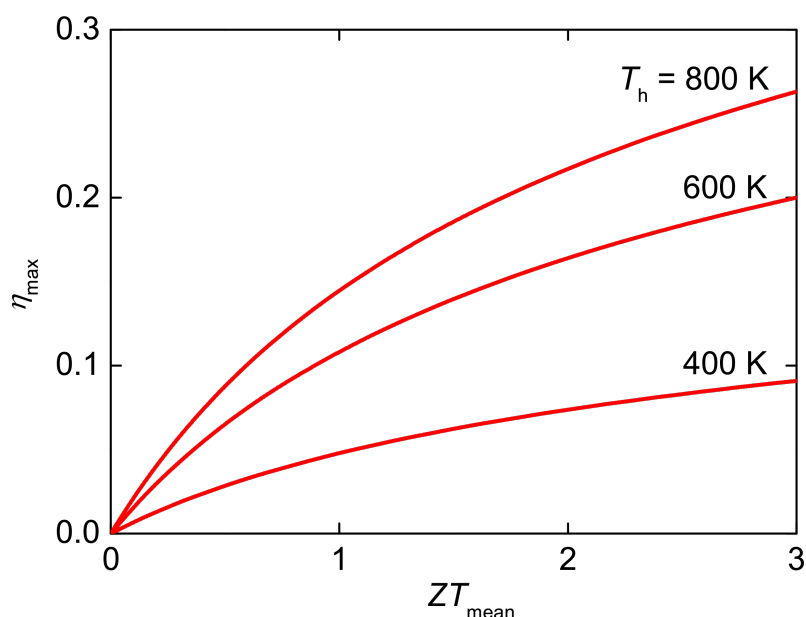


図 1.3 熱電発電の効率  $\eta_{\max}$  の無次元性能指数  $ZT$  依存性. 低温側温度  $T_c$  は 300 K に固定している.

であり、半導体では  $100 \mu\text{V K}^{-1}$  を超える.

Seebeck 効果とは反対に、異種金属の接合部に電流を流すと、発熱あるいは吸熱が生じる現象が 1834 年に発見された. これを Peltier 効果と呼ぶ. Peltier 効果で移動した熱量  $Q$  は、Peltier 係数  $\Pi$  と電流  $I$  を用いて、

$$Q = \Pi I \quad (1.4)$$

と表される. Seebeck 係数  $S$  と Peltier 係数  $\Pi$  は系の詳細によらず次式の関係を満たす.

$$\Pi = ST \quad (1.5)$$

一般に Seebeck 係数には温度依存性があるため、試料中に温度勾配が存在する場合、Seebeck 係数の勾配も存在することになる. この勾配中に電流が流れる時、温度勾配と電流に比例した発熱あるいは吸熱が生じる現象が、3 つ目の熱電効果として知られる Thomson 効果である. 簡単のために 1 次元の温度勾配 ( $x$  方向) を考え、Thomson 係数を  $\tau$ 、電流密度を  $j_x$ 、熱流密度を  $q_x$  とすると、

---

電子とホールを区別するが、Seebeck 効果においては、キャリアのエネルギーが化学ポテンシャルよりも低い  
か高いかによって多数キャリアと少数キャリアを区別する.

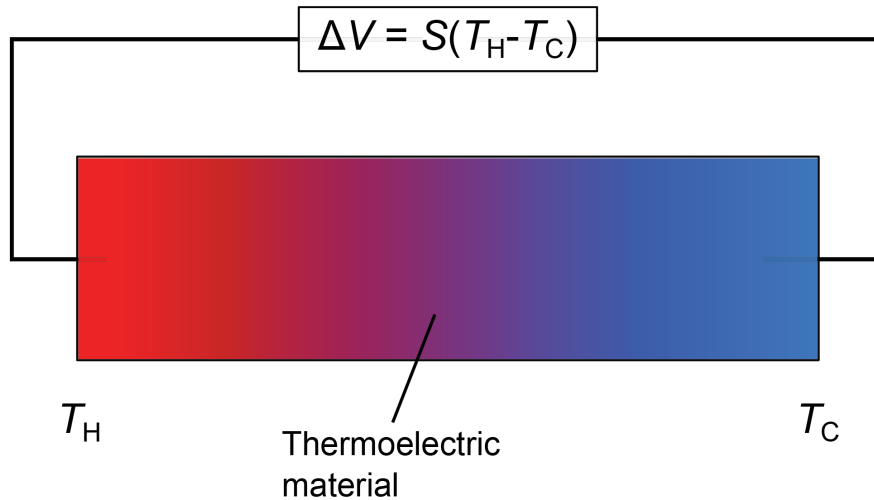


図 1.4 Seebeck 効果の模式図.

$$q_x = \tau j_x \left( -\frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (1.6)$$

が成り立つ.

### 1.3 熱電材料の設計指針

熱電材料の設計指針としてよく知られている事項を以下に列挙する.

- Fermi エネルギーがバンド端近傍に位置する縮退半導体であることが望ましい. 図 1.5 に単一放物バンドモデルにおける Seebeck 係数  $S$ , 電気伝導率  $\sigma$ , 熱伝導率  $\kappa$ , 出力因子  $S^2\sigma$ , 無次元性能指数  $ZT$  のキャリア濃度依存性を示す [4]. キャリア濃度の増加に伴って  $S$  は減少し,  $\sigma$  は増加することから, 単一放物バンドモデルにおいてはある最適なキャリア濃度において  $S^2\sigma$  は最大値を示す. 最適なキャリア濃度は  $10^{19}$  から  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  程度の値であり, 通常は縮退半導体に分類される領域となる<sup>\*4</sup>.
- バンドギャップの値は動作温度を  $T$  として  $10k_B T$  ( $T = 300 \text{ K}$  では  $0.25 \text{ eV}$  程度) 程度が望ましい. これは Sofo らの理論計算 [5] に基づく指針である. バンドギャップが

<sup>\*4</sup> キャリア濃度のみを指標にすることには注意を要する. 熱電特性を決定する重要なパラメータは化学ポテンシャルである. 仮に有効質量が大きくなれば, 同一の化学ポテンシャルでもキャリア濃度は大きくなる. ここで述べているのは, キャリアの有効質量が比較的小さい単一放物バンドモデルにおける適切な化学ポテンシャルに対応するのが縮退半導体領域のキャリア濃度である, ということである.

$6k_B T$  よりも小さくなると、高温域における少数キャリアの励起により Seebeck 係数が小さくなり、熱伝導率が大きくなる。また、バンドギャップが  $10k_B T$  よりも大きい物質は、ほとんどの場合イオン結合性が強く、小さいバンド幅や光学フォノンによるキャリア散乱の増加によりキャリア移動度が低い傾向にある。くわえて、適切なエネルギーレベルに不純物準位を形成して十分なキャリアドーブを行うのが困難になるという傾向もある。

- バレー数の多いバンド構造を有するのが望ましい。出力因子はバレー数  $N_v$  に比例する。対称性の高い立方晶系の化合物はバレー数の多いバンド構造を実現しやすい。
- 複雑な結晶構造<sup>\*5</sup>を有するのが望ましい。単位胞に多くの原子を含む物質は、単純な構造を有する物質と比較して、フォノン分散の折たたみ効果によって音響モードが低エネルギー側にシフトしてフォノン群速度が小さくなるため、格子熱伝導率が小さくなりやすい。
- 構成元素が重元素であることが望ましい。重元素を含む物質はフォノン群速度が小さくなるため、格子熱伝導率が小さくなりやすい。転じて、構成元素を重元素で置換することでフォノン群速度が小さくなる効果が期待できる。
- 特異的な結晶構造によりフォノンの強い非調和性があることが望ましい。スクッテルダイト [6] やクラスレート [7] などのカゴ状フレームワークの中にゲスト原子を充填できる物質は、ゲスト原子がラットリングと呼ばれる非調和性の強い振動をすることで低い格子熱伝導率を実現する。
- キャリア濃度を最適化した上で、人工的に格子熱伝導率を低減するのが望ましい。図 1.5 に示すとおり、熱伝導率  $\kappa$  はキャリア濃度増加に伴って増加するが、このキャリア濃度依存性は電子熱伝導率  $\kappa_{el}$  の Wiedemann-Franz 則に由来するものであって、格子熱伝導率  $\kappa_{ph}$  はほとんどキャリア濃度に依存しない。従って、 $\kappa_{ph}$  を独立的に低減することで  $ZT$  を飛躍的に改善することが可能である。 $\kappa_{ph}$  を人工的に低減するために、構成元素を重元素で置換する、ナノスケールの不純物相を析出させる、結晶粒径を低減する、高密度の転位を導入するなどの方法が提案されている。

これらの設計指針に基づき、これまで多くの物質群を舞台に熱電材料の研究開発が続けられてきた。図 1.6 に高性能バルク熱電材料の  $ZT$  ピーク値とその変遷を示す。実用化の実績がある代表的な熱電材料としては、室温付近では  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 、800 K 付近の中温域では  $\text{PbTe}$ 、1000 K

<sup>\*5</sup> 単位胞のサイズを大きくしていけば際限なく格子熱伝導率が小さくなるわけではない。フォノンのコヒーレント長（フォノンの位相が保たれる長さ）よりも長い領域でいくら単位胞のサイズを大きくしても格子熱伝導率の低減効果はないと考えられる。

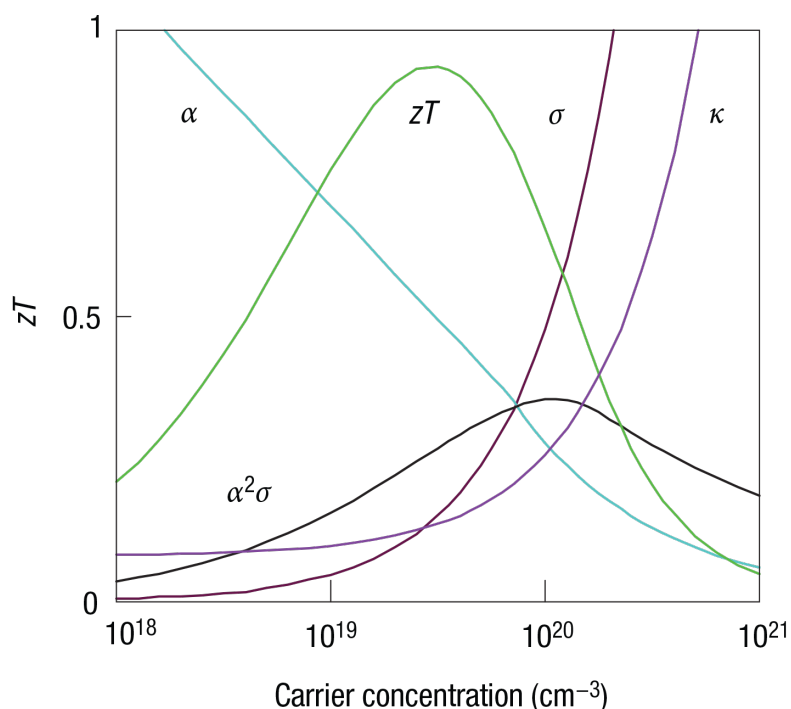


図 1.5 単一放物バンドモデルにおける Seebeck 係数  $S$ , 電気伝導率  $\sigma$ , 熱伝導率  $\kappa$ , 出力因子  $S^2\sigma$ , 無次元性能指数  $ZT$  のキャリア濃度依存性 [4].

以上の高温域では Si-Ge 固溶体が知られている。しかし、より広範な熱電発電の社会実装のために、Pb 等の毒性元素や Te 等の高価な元素は代替が強く望まれており、多種多様な物質群において候補材料の探索が継続的に行われている。

## 1.4 擬低次元熱電材料

古くから実用材料として知られている  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  を筆頭に、高性能熱電材料には擬低次元結晶構造を有する物質が少なくない [9]。ここで、擬低次元結晶構造とは、複数の原子で構成されるユニットが特定の 1 方向に連なっている擬 1 次元構造、層状に配列する擬 2 次元構造のことを指す。高性能熱電材料の例として、擬 1 次元物質はチムニーラダー相高マンガンシリサイド (HMS, higher manganese silicide) [10–12], トンネル状 Zintl 相 [9, 13–15],  $\text{In}_4\text{Se}_{3-\delta}$  [16, 17] など、擬 2 次元物質は室温付近の代表的な実用材料である  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [4, 18, 19],  $\text{SnSe}$  [20, 21], 層状 Zintl 相 [22, 23], 層状 Co 酸化物 [24, 25], 層状酸セレン化合物 [26, 27], 有機分子をインターカレートした  $\text{TiS}_2$  [28] などが挙げられる。

擬低次元物質群の多くは単位胞に多くの原子を含む複雑な結晶構造を有しており、先天的

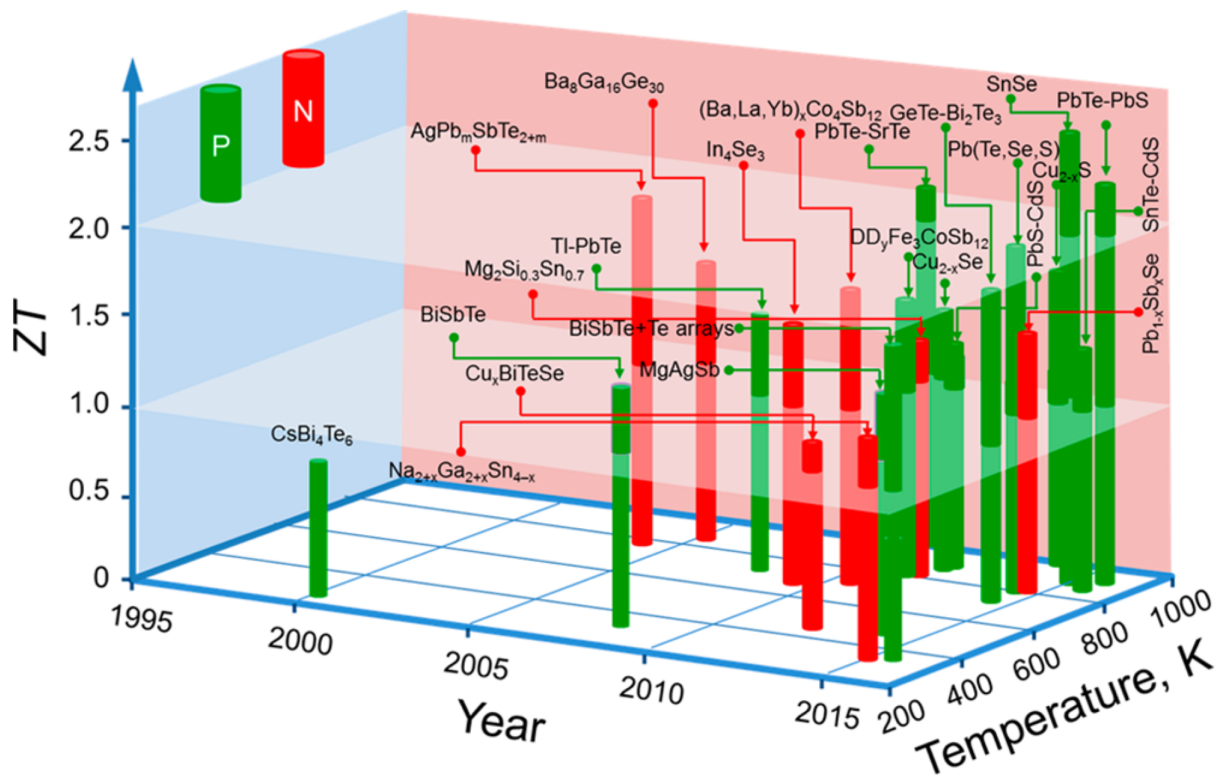


図 1.6 高性能バルク熱電材料の  $ZT$  とその変遷 [8].

に低い格子熱伝導率を実現しやすい [9]. 一方で、異方的な結晶構造に起因した特徴的なバンド構造により、しばしば高い出力因子を有する. Kuroki らは、層状酸化物である  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  が、高い Seebeck 係数と酸化物としては非常に高い電気伝導率を両立する [24] 起源を第一原理計算を用いて調べ、その結果図 1.7 の模式図に示すようなバンド端近傍の特徴的な形状が起源であると提案した [29]. 彼らはこのようなバンド構造の形状を  **pudding-mold 型** (プリン の 流し型) と名付けた. 図 1.7(a) のように、バンド端近傍に Fermi エネルギーが位置し、 $k_B T$  程度のエネルギー幅でプリンの底が埋まっている状況を考える. すると、Fermi エネルギーよりも高エネルギーの電子 B にとってはフラットな有効質量の大きい分散のためにキャリア群速度が小さくなり、Fermi エネルギーよりも低エネルギーの電子 A にとっては放物的な有効質量の小さい分散のためにキャリア群速度が大きくなる. 従って、Fermi エネルギーの上下でキャリア群速度が大きく異なるため、高い Seebeck 係数を与える. また、バンド端の高い状態密度のためにキャリアドーピングによる Fermi エネルギーの低下は緩やかになるため、高ドーピングにおいても高い Seebeck 係数を維持し、従って高い出力因子が得られる. さらに、ある方向で小さい有効質量のために電気伝導率が高く、別の方向では大きい有効質量のために Seebeck 係数が大きくなるという状況になりやすいが、それらの特徴が平均化される多結晶試料においても高

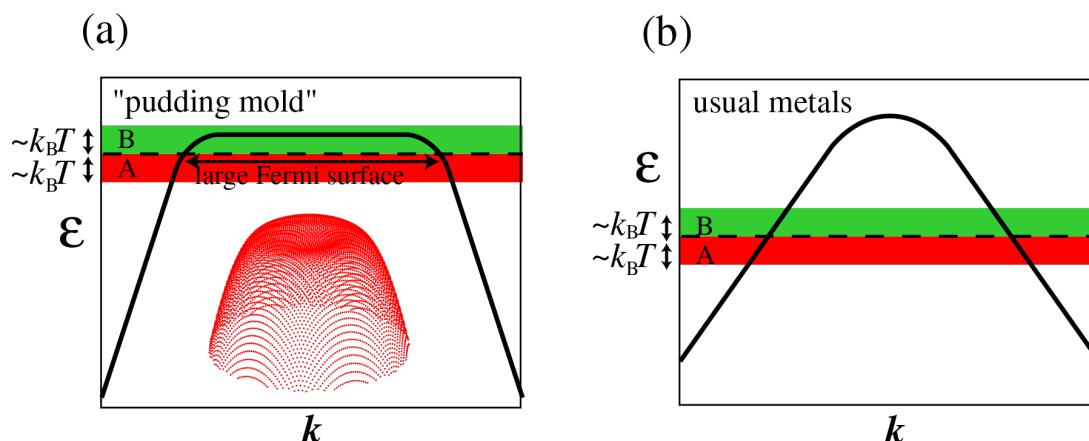


図 1.7 (a) Kuroki らによって提案された Pudding-mold 型のバンド構造と (b) 通常の金属のバンド構造 [29].

い出力因子を実現しやすい [30,31]. 一方, 図 1.7(b) のような Fermi エネルギーの上下で対称的となる通常の金属のようなバンド構造では, 電子 A と電子 B のキャリア群速度の差は小さく, 効果は相殺されて Seebeck 係数は小さくなる. Pudding-mold 型のバンド構造は, 結晶構造による制約から電子軌道の重なりに異方性が生じやすい擬低次元物質において実現しやすいと考えられる.

以上より, 擬低次元物質群は優れた熱電特性を実現するための条件が揃いやすい物質群であると言え, 未だ多くの未開拓物質が眠る鉱脈であると考えられる. 従って擬低次元物質群から新たな熱電材料の候補物質を抽出することは熱電材料研究において重要な試みである.

## 1.5 本研究の目的

本研究は, 1.4 節で述べた通り優れた熱電材料の条件を満たす擬 1 次元および擬 2 次元物質群から, 第一原理計算を援用して有望な候補物質を選び出し, 実験的に熱電特性を評価することで, 新たな熱電特性の候補を提示することを総括的な目的として位置づけた. 具体的な候補物質として, Fe-Ge 系非整合チムニーラダー相, トンネル構造を有する硫化物, アームチェア型層状構造を有するテルル化物を選択した. 選択に至った背景は第 2 章, 第 3 章, 第 4 章にて述べる.

## 1.6 本論文の構成

本論文の構成は以下の通りである。第 1 章では熱電材料に関わる一般的な概論を述べた後に、熱電材料研究における本研究の位置づけを明らかにすることで序論とした。第 2 章では、非整合複合結晶であるチムニーラダー相  $\text{FeGe}_\gamma$  の合成方法、結晶構造、そして熱電特性を述べ、新規 n 型熱電材料としての有望性を既存のチムニーラダー相熱電材料と比較しながら論じる。さらに、元素置換による熱的安定性と熱的安定性への影響を明らかにする。第 3 章では、トンネル構造を有する硫化物  $\text{CuTaS}_3$  の合成方法と熱電特性を述べ、さらにトンネル構造へのゲスト原子充填の可否について検討する。第 4 章では、アームチェア型の層状構造を有するテルル化物  $\text{In}_2\text{Te}_5$  の合成方法と熱電特性を述べ、その極端に低い格子熱伝導率について第一原理に基づく理論計算と比較しながら論じる。最後に、第 5 章で本研究の総括と今後の展望を述べる。補足的な情報や本文での議論において必ずしも重要でないものの関連が深い情報は脚注としてまとめた。





本博士論文中、第2章 (pp.11-61)、第3章 (pp.63-84)、第4章 (pp.85-102)、第5章 (pp.103-106) の部分は近い将来刊行される期待があるため、インターネットでの公表をすることができません (5年以内に出版予定)。



# 謝辞

本研究を遂行するにあたり、2013年10月から2015年3月まで東京大学リーディング大学院統合物質科学リーダー養成プログラム（MERIT）の、2015年4月から2018年3月まで日本学術振興会の研究奨励金の給付を受けました。謹んで感謝申し上げます。

指導教員の木村薫教授には学部4年から6年半に渡ってご指導いただきました。数多くのトピックに着手することを許していただき、裁量の大きい自由な環境で研究を行うことができました。打ち合わせの際には有意義な助言をくださり、常に良い方向へ導いてくださったおかげで、充実した研究生活を送ることができました。また、私の病気のために修了を遅らせることになったときも、決して急かすことなく温かい激励の言葉をくださったおかげで、精神的に安定して本論文の執筆を行うことができました。謹んで感謝申し上げます。

新領域創成科学研究科物質系専攻 廣井善二教授、工学系研究科総合研究機構 幾原雄一教授、工学系研究科機械工学専攻 塩見淳一郎教授、新領域創成科学研究科物質系専攻 加藤和明講師には、お忙しい中博士論文審査の副査を引き受けていただき、本論文の全般にわたりご指導を頂きました。謹んで感謝申し上げます。

木村研究室の桂ゆかり助教と北原功一助教、物質・材料研究機構の高際良樹博士には、研究の様々な場面において議論させていただき、多くの有益なコメントを頂きました。謹んで感謝申し上げます。

2017年6月から1ヶ月半の間、MERITの支援を受けて、CEA GrenobleのNatalio Mingo博士のグループに滞在を許可していただき、研究を行うことができました。滞在中はMingo博士をはじめとしてグループのメンバーに研究の相談からフランスでの日常生活に至るまで細やかにサポートしていただきました。謹んで感謝申し上げます。

研究室内外問わず多くの先輩、同輩、後輩の皆様に変えて大変お世話になりました。特に、昨年度修士課程を修了した大内秀恭氏、東京学芸大学金沢研究室 M2 の中村駿氏、木村研究室 D2 の飛田一樹氏には、それぞれ本論文の2章、3章、4章における実験でご協力いただきました。謹んで感謝申し上げます。

---

最後に、これまでの大学生活を支え、常に応援し続けてくれた両親に謹んで感謝申し上げます。

平成 30 年 7 月吉日  
佐藤 直大

## 参考文献

- [1] Lawrence Livermore National Laboratory Energy Flow Charts. <https://flowcharts.llnl.gov/>.
- [2] T. Nemoto, T. Iida, J. Sato, T. Sakamoto, T. Nakajima, and Y. Takanashi: *Journal of electronic materials* **41** (2012) 1312.
- [3] T. Nemoto, T. Iida, J. Sato, T. Sakamoto, N. Hirayama, T. Nakajima, and Y. Takanashi: *Journal of electronic materials* **42** (2013) 2192.
- [4] G. J. Snyder and E. S. Toberer: *Nature materials* **7** (2008) 105.
- [5] J. Sofo and G. Mahan: *Physical Review B* **49** (1994) 4565.
- [6] G. S. Nolas, D. T. Morelli, and T. M. Tritt: *Annual Review of Materials Science* **29** (1999) 89.
- [7] G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. a. Slack, and S. B. Schujman: *Applied Physics Letters* **73** (1998) 178.
- [8] G. Tan, L.-D. Zhao, and M. G. Kanatzidis: *Chemical Reviews* **116** (2016) 12123.
- [9] P. Gorai, E. S. Toberer, and V. Stevanović: *J. Mater. Chem. A* **4** (2016) 11110.
- [10] A. Yamamoto, S. Ghodke, H. Miyazaki, M. Inukai, Y. Nishino, M. Matsunami, and T. Takeuchi: *Japanese Journal of Applied Physics* **55** (2016) 020301.
- [11] X. Chen, S. N. Girard, F. Meng, E. Lara-Curzio, S. Jin, J. B. Goodenough, J. Zhou, and L. Shi: *Advanced Energy Materials* **4** (2014) 1400452.
- [12] Y. Miyazaki, H. Hamada, K. Hayashi, and K. Yubuta: *Journal of Electronic Materials* **46** (2017) 2705.
- [13] A. Zevalkink, E. S. Toberer, W. G. Zeier, E. Flage-Larsen, and G. J. Snyder: *Energy & Environmental Science* **4** (2011) 510.
- [14] X.-j. Wang, M.-B. Tang, J.-t. Zhao, H.-h. Chen, and X.-x. Yang: *Applied Physics Letters* **90** (2007) 232107.

- 
- [15] U. Aydemir, A. Zevalkink, A. Ormeci, Z. M. Gibbs, S. Bux, and G. J. Snyder: *Chemistry of Materials* **27** (2015) 1622.
- [16] J.-S. Rhyee, K. H. Lee, S. M. Lee, E. Cho, S. I. Kim, E. Lee, Y. S. Kwon, J. H. Shim, and G. Kotliar: *Nature* **459** (2009) 965.
- [17] J.-S. Rhyee, K. Ahn, K. H. Lee, H. S. Ji, and J.-H. Shim: *Advanced Materials* **23** (2011) 2191.
- [18] S. I. Kim, K. H. Lee, H. a. Mun, H. S. Kim, S. W. Hwang, J. W. Roh, D. J. Yang, W. H. Shin, X. S. Li, Y. H. Lee, G. J. Snyder, and S. W. Kim: *Science* **348** (2015) 109.
- [19] O. Hellman and D. a. Broido: *Physical Review B* **90** (2014) 134309.
- [20] L.-D. Zhao, S.-H. Lo, Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid, and M. G. Kanatzidis: *Nature* **508** (2014) 373.
- [21] L.-D. Zhao, G. Tan, S. Hao, J. He, Y. Pei, H. Chi, H. Wang, S. Gong, H. Xu, V. P. Dravid, C. Uher, G. J. Snyder, C. Wolverton, and M. G. Kanatzidis: *Science* **351** (2016) 141.
- [22] H. Tamaki, H. K. Sato, and T. Kanno: *Advanced Materials* **28** (2016) 10182.
- [23] J. Zhang, L. Song, S. H. Pedersen, H. Yin, L. T. Hung, and B. B. Iversen: *Nature Communications* **8** (2017) 13901.
- [24] I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura: *Physical Review B* **56** (1997) 685.
- [25] H. Ohta, K. Sugiura, and K. Koumoto: *Inorganic chemistry* **47** (2008) 8429.
- [26] Y.-l. Pei, J. He, J.-F. Li, F. Li, Q. Liu, W. Pan, C. Barreteau, D. Berardan, N. Dragoë, and L.-d. Zhao: *NPG Asia Materials* **5** (2013) e47.
- [27] J. Sui, J. Li, J. He, Y.-l. Pei, D. Berardan, H. Wu, N. Dragoë, W. Cai, and L.-D. Zhao: *Energy & Environmental Science* **6** (2013) 2916.
- [28] C. Wan, X. Gu, F. Dang, T. Itoh, Y. Wang, H. Sasaki, M. Kondo, K. Koga, K. Yabuki, G. J. Snyder, et al.: *Nature materials* **14** (2015) 622.
- [29] K. Kuroki and R. Arita: *Journal of the Physical Society of Japan* **76** (2007) 083707.
- [30] H. Usui, K. Suzuki, K. Kuroki, S. Nakano, K. Kudo, and M. Nohara: *Physical Review B* **88** (2013) 075140.
- [31] K. Kutorasinski, B. Wiendlocha, S. Kaprzyk, and J. Tobola: *Physical Review B* **91** (2015) 205201.
- [32] I. Minkoff: *Acta Crystallographica Section B* **27** (1971) 1839.
- [33] O. Schwomma, H. Nowotny, and A. Wittmann: *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* **95** (1964) 1538.
- [34] O. Schwomma, A. Preisinger, H. Nowotny, and A. Wittmann: *Monatshefte für Chemie und*

- verwandte Teile anderer Wissenschaften **95** (1964) 1527.
- [35] H. Völlenkne, A. Wittmann, and H. Nowotny: Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften **95** (1964) 1544.
- [36] D. C. Fredrickson, S. Lee, and R. Hoffmann: Inorganic Chemistry **43** (2004) 6159.
- [37] D. C. Fredrickson, S. Lee, R. Hoffmann, and J. Lin: Inorganic Chemistry **43** (2004) 6151.
- [38] U. Gottlieb, A. Sulrice, B. Lambert-Andron, and O. Laborde: Journal of alloys and compounds **361** (2003) 13.
- [39] H. Knott, M. Mueller, and L. Heaton: Acta Crystallographica **23** (1967) 549.
- [40] Y. Miyazaki, D. Igarashi, K. Hayashi, T. Kajitani, and K. Yubuta: Physical Review B **78** (2008) 214104.
- [41] Y. Miyazaki: Journal of the Japan Institute of Metals and Materials **79** (2015) 530.
- [42] D. Migas, V. Shaposhnikov, A. Filonov, V. Borisenko, and N. Dorozhkin: Physical Review B **77** (2008) 075205.
- [43] V. J. Yannello and D. C. Fredrickson: Inorganic Chemistry **53** (2014) 10627.
- [44] V. J. Yannello and D. C. Fredrickson: Inorganic Chemistry **54** (2015) 11385.
- [45] K. Kitahara, Y. Takagiwa, and K. Kimura: Journal of the Physical Society of Japan **84** (2015) 014703.
- [46] K. Kitahara, Y. Takagiwa, and K. Kimura: Journal of Physics: Conference Series **809** (2017) 012014.
- [47] Y. Imai and a. Watanabe: Intermetallics **13** (2005) 233.
- [48] Y. Imai, M. Mukaida, and T. Tsunoda: Intermetallics **8** (2000) 381.
- [49] Y. Takagiwa, J. T. Okada, and K. Kimura: Journal of Alloys and Compounds **507** (2010) 364.
- [50] Y. Takagiwa, Y. Matsubayashi, A. Suzumura, J. T. Okada, and K. Kimura: Materials Transactions **51** (2010) 988.
- [51] H. Kawasoko, T. Takayama, and H. Takagi: Applied Physics Express **7** (2014) 115801.
- [52] N. Sato, Y. Matsuura, K. Kitahara, Y. Takagiwa, and K. Kimura: Journal of Alloys and Compounds **585** (2014) 455.
- [53] I. Aoyama, H. Kaibe, L. Rauscher, T. Kanda, M. Mukoujima, S. Sano, and T. Tsuji: Japanese Journal of Applied Physics **44** (2005) 4275.
- [54] K. R. Tarantik, J. D. König, M. Jäggle, J. Heuer, J. Horzella, A. Mahlke, M. Vergez, and K. Bartholomé: Materials Today: Proceedings **2** (2015) 588.
- [55] G. Skomedal, L. Holmgren, H. Middleton, I. Eremin, G. Isachenko, M. Jaegle, K. Tarantik,



- 
- N. Vlachos, M. Manoli, T. Kyratsi, et al.: *Energy conversion and management* **110** (2016) 13.
- [56] J. Mao, H. S. Kim, J. Shuai, Z. Liu, R. He, U. Saparamadu, F. Tian, W. Liu, and Z. Ren: *Acta Materialia* **103** (2016) 633.
- [57] Y. Kikuchi, T. Nakajo, K. Hayashi, and Y. Miyazaki: *Journal of Alloys and Compounds* **616** (2014) 263.
- [58] H. Goldsmid: *Thermoelectric refrigeration* (Springer, 2013).
- [59] Y. Miyazaki, Y. Saito, K. Hayashi, K. Yubuta, and T. Kajitani: *Japanese Journal of Applied Physics* **50** (2011) 035804.
- [60] Y. Takagiwa, K. Kitahara, and K. Kimura: *Journal of Applied Physics* **113** (2013) 023713.
- [61] Y. Takagiwa, K. Kitahara, and K. Kimura: *Materials Transactions* **54** (2013) 953.
- [62] A. Yamamoto, H. Miyazaki, and T. Takeuchi: *Journal of Applied Physics* **115** (2014) 023708.
- [63] Y. Miyazaki, T. Nakajo, Y. Kikuchi, and K. Hayashi: *Journal of Materials Research* **30** (2015) 2611.
- [64] L.-E. Edshammar and X. An: *Acta Chem Scand* **20** (1966) 427.
- [65] W. Jeitschko: *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **33** (1977) 2347.
- [66] D. Poutcharovsky, K. Yvon, and E. Parthé: *J. Less Common Metals* **40** (1975) 139.
- [67] H. Völlenklee, A. Wittman, and H. Nowotny: *Monatsh. Chem.* **98** (1967) 176.
- [68] G. Fliher, H. Völlenklee, and H. Nowotny: *Monatsh. Chem.* **99** (1968) 877.
- [69] H. Völlenklee, A. Wittman, and H. Nowotny: *Monatsh. Chem.* **97** (1966) 506.
- [70] H. Völlenklee, A. Wittman, and H. Nowotny: *Monatsh. Chem.* **95** (1964) 1544.
- [71] A. Völlenklee, H. Preisinger, H. Nowotny, and A. Wittman: *Z. Kristallogr.* **124** (1967) 9.
- [72] K. B. Gerasimov and S. V. Pavlov: *Intermetallics* **8** (2000) 451.
- [73] W. Li, Y. Li, X. Ma, and Z. Zhang: *Materials Chemistry and Physics* **148** (2014) 490.
- [74] N. Sato, H. Ouchi, Y. Takagiwa, and K. Kimura: *Chemistry of Materials* **28** (2016) 529.
- [75] K. Momma and F. Izumi: *Journal of Applied Crystallography* **44** (2011) 1272.
- [76] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch:

- Journal of physics: Condensed matter **21** (2009) 395502.
- [77] P. Blöchl: Physical Review B **50** (1994) 17953.
- [78] G. Kresse and D. Joubert: Physical Review B **59** (1999) 1758.
- [79] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof: Physical Review Letters **77** (1996) 3865.
- [80] H. Monkhorst and J. Pack: Physical Review B **13** (1976) 5188.
- [81] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz: *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Programs for Calculating Crystal Properties (Techn. Universität Wien, Austria, 2001)* (2001).
- [82] G. K. H. Madsen and D. J. Singh: Computer Physics Communications **175** (2006) 67.
- [83] T. Scheidemantel, C. Ambrosch-Draxl, T. Thonhauser, J. Badding, and J. Sofo: Physical Review B **68** (2003) 125210.
- [84] D. G. Cahill: Physical Review B **46** (1992) 6131.
- [85] V. Y. Verchenko, Z. Wei, A. A. Tsirlin, C. Callaert, A. Jesche, J. Hadermann, E. V. Dikarev, and A. V. Shevelkov: Chemistry of Materials **29** (2017) 9954.
- [86] Y. Saeed, N. Singh, and U. Schwingenschlögl: Applied Physics Letters **105** (2014) 031915.
- [87] X. J. Tan, W. Liu, H. J. Liu, J. Shi, X. F. Tang, and C. Uher. Multiscale calculations of thermoelectric properties of n-type Mg<sub>2</sub>Si<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> solid solutions, 2012.
- [88] Y. Pei, A. LaLonde, S. Iwanaga, and G. J. Snyder: Energy & Environmental Science **4** (2011) 2085.
- [89] Y. Pei, X. Shi, A. Lalonde, H. Wang, L. Chen, and G. J. Snyder: Nature **473** (2011) 66.
- [90] C. Fu, S. Bai, Y. Liu, Y. Tang, L. Chen, X. Zhao, and T. Zhu: Nature communications **6** (2015) 8144.
- [91] C. Fu, T. Zhu, Y. Liu, H. Xie, and X. Zhao: Energy & Environmental Science **8** (2015) 216.
- [92] H. Goldsmid and J. Sharp: Journal of electronic materials **28** (1999) 869.
- [93] Z. M. Gibbs, H.-S. Kim, H. Wang, and G. J. Snyder: Applied Physics Letters **106** (2015) 022112.
- [94] Y. Kikuchi, Y. Miyazaki, Y. Saito, K. Hayashi, K. Yubuta, and T. Kajitani: Japanese Journal of Applied Physics **51** (2012) 085801.
- [95] H.-S. Kim, Z. M. Gibbs, Y. Tang, H. Wang, and G. J. Snyder: APL Materials **3** (2015) 041506.
- [96] J. M. Ziman: *Electrons and phonons: the theory of transport phenomena in solids* (Oxford university press, 1960).
- [97] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin: *Solid state physics* (Thomson Learning, 1976).

- 
- [98] J. Callaway: *physical review* **113** (1959) 1046.
- [99] B. Abeles: *physical review* **131** (1963) 1906.
- [100] X. Chen, A. Weathers, J. Carrete, S. Mukhopadhyay, O. Delaire, D. a. Stewart, N. Mingo, S. N. Girard, J. Ma, D. L. Abernathy, J. Yan, R. Sheshka, D. P. Sellan, F. Meng, S. Jin, J. Zhou, and L. Shi: *Nature Communications* **6** (2015) 6723.
- [101] P. De Wolff: *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography* **30** (1974) 777.
- [102] A. Yamamoto: *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* **49** (1993) 831.
- [103] T. Kenichi, S. Kyoko, F. Hiroshi, and O. Mitsuko: *Nature* **423** (2003) 971.
- [104] M. Onoda, K. Kato, Y. Gotoh, and Y. Oosawa: *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* **46** (1990) 487.
- [105] G. Wieggers, A. Meetsma, R. Haange, S. Van Smaalen, J. De Boer, A. Meerschaut, P. Rabu, and J. Rouxel: *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* **46** (1990) 324.
- [106] W. Steurer and K. Kuo: *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* **46** (1990) 703.
- [107] A. Yamamoto: *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* **52** (1996) 509.
- [108] D. Batuk, M. Batuk, A. M. Abakumov, and J. Hadermann: *Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials* **71** (2015) 127.
- [109] Z. Zhou, L. Palatinus, and J. Sun: *Inorganic Chemistry Frontiers* **3** (2016) 1351.
- [110] V. Petricek, M. Dusek, and L. Palatinus: *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **229** (2014) 345.
- [111] S. Bhattacharya and G. K. H. Madsen: *Physical Review B* **92** (2015) 085205.
- [112] G. A. Slack: *CRC handbook of thermoelectrics* (1995) 407.
- [113] L. Chaput, P. Pécheur, J. Tobola, and H. Scherrer: *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **72** (2005) 085126.
- [114] X. Shi, S. Bai, L. Xi, J. Yang, W. Zhang, L. Chen, and J. Yang: *Journal of Materials Research* **26** (2011) 1745.
- [115] X. Shi, J. Yang, J. R. Salvador, M. Chi, J. Y. Cho, H. Wang, S. Bai, J. Yang, W. Zhang, and L. Chen: *Journal of the American Chemical Society* **133** (2011) 7837.
- [116] B. Duan, J. Yang, J. R. Salvador, Y. He, B. Zhao, S. Wang, P. Wei, F. Ohuchi, W. Zhang, R. P. Hermann, O. Gourdon, S. X. Mao, Y. Cheng, C. Wang, J. Liu, P. Zhai, X. Tang,

- Q. Zhang, and J. Yang: *Energy Environ. Sci.* **9** (2016) 2090.
- [117] W. Li and N. Mingo: *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **91** (2015) 144304.
- [118] M. Zebarjadi, J. Yang, K. Lukas, B. Kozinsky, B. Yu, M. S. Dresselhaus, C. Opeil, Z. Ren, and G. Chen: *Journal of Applied Physics* **112** (2012) 044305.
- [119] T. Takabatake, K. Suekuni, T. Nakayama, and E. Kaneshita: *Reviews of Modern Physics* **86** (2014) 669.
- [120] K. Suekuni, M. A. Avila, K. Umeo, H. Fukuoka, S. Yamanaka, T. Nakagawa, and T. Takabatake: *Phys. Rev. B* **77** (2008) 235119.
- [121] K. Suekuni, M. A. Avila, K. Umeo, and T. Takabatake: *Phys. Rev. B* **75** (2007) 195210.
- [122] Y. Saiga, B. Du, S. Deng, K. Kajisa, and T. Takabatake: *Journal of Alloys and Compounds* **537** (2012) 303.
- [123] M. Rull-Bravo, A. Moure, J. F. Fernández, and M. Martín-González: *RSC Adv.* **5** (2015) 41653.
- [124] S. A. Sunshine and J. A. Ibers: *Acta Crystallographica* **C43** (1987) 1019.
- [125] C. Dan, J. I. N. Hua, L. I. Ben-xian, W. Xiao-feng, and C. H. U. Qing-xin: *Chem. Res. Chinese Universities* **28** (2012) 171.
- [126] J. Heo, L. Yu, E. Altschul, B. E. Waters, J. F. Wager, A. Zunger, and D. A. Keszler: *Chemistry of Materials* **29** (2017) 2594.
- [127] K. Hashikuni, K. Suekuni, H. Usui, M. Ohta, K. Kuroki, and T. Takabatake: *Applied Physics Letters* **109** (2016) 182110.
- [128] Y. He, T. Day, T. Zhang, H. Liu, X. Shi, L. Chen, and G. J. Snyder: *Advanced Materials* **26** (2014) 3974.
- [129] K. Suekuni, K. Tsuruta, T. Ariga, and M. Koyano: *Applied Physics Express* **5** (2012) 051201.
- [130] K. Suekuni, K. Tsuruta, M. Kunii, H. Nishiate, E. Nishibori, S. Maki, M. Ohta, A. Yamamoto, and M. Koyano: *Journal of Applied Physics* **113** (2013) 043712.
- [131] K. Suekuni, S. F. Kim, N. Hirota, O. Michihiro, I. H. Tanaka, and T. Takabatake: *Journal of Applied Physics* **105** (2014) 132107.
- [132] C. Bourges, Y. Bouyrie, A. R. Supka, R. Al Rahal Al Orabi, P. Lemoine, O. I. Lebedev, M. Ohta, K. Suekuni, V. Nassif, V. Hardy, R. Daou, Y. Miyazaki, M. Fornari, and E. Guilmeau: *Journal of the American Chemical Society* **140** (2018) 2186.
- [133] K. Biswas, L.-D. Zhao, and M. G. Kanatzidis: *Advanced Energy Materials* **2** (2012) 634.

- 
- [134] M. Ohta, H. Obara, and A. Yamamoto: MATERIALS TRANSACTIONS **50** (2009) 2129.
- [135] G. Kresse: Phys. Rev. B **47** (1993) 558.
- [136] G. Kresse: Comput. Mater. Sci. **6** (1996) 15.
- [137] G. Kresse and J. Furthmüller: Physical review B **54** (1996) 11169.
- [138] G. Kresse: Phys. Rev. B **59** (1999) 1758.
- [139] A. Togo and I. Tanaka: Scripta Materialia **108** (2015) 1.
- [140] X. Shi, W. Zhang, L. D. Chen, and J. Yang: Physical Review Letters **95** (2005) 185503.
- [141] Z. G. Mei, W. Zhang, L. D. Chen, and J. Yang: Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics **74** (2006) 153202.
- [142] X. Shi, W. Zhang, L. D. Chen, J. Yang, and C. Uher: Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics **75** (2007) 235208.
- [143] Y. Tang, Y. Qiu, L. Xi, X. Shi, W. Zhang, L. Chen, S.-M. Tseng, S.-w. Chen, and G. J. Snyder: Energy & Environmental Science **7** (2014) 812.
- [144] L. Xi, Y. Qiu, S. Zheng, X. Shi, J. Yang, L. Chen, D. J. Singh, J. Yang, and W. Zhang: Acta Materialia **85** (2015) 112.
- [145] T. Chattopadhyay, J. Pannetier, and H. Von Schnering: Journal of Physics and Chemistry of Solids **47** (1986) 879.
- [146] C. W. Li, J. Hong, A. F. May, D. Bansal, S. Chi, T. Hong, G. Ehlers, and O. Delaire: Nature Physics (2015) 1.
- [147] J. M. Skelton, L. A. Burton, S. C. Parker, A. Walsh, C. E. Kim, A. Soon, J. Buckeridge, A. A. Sokol, C. R. A. Catlow, A. Togo, and I. Tanaka: Physical Review Letters **117** (2016) 075502.
- [148] H. H. Sutherland, J. H. C. Hogg, and P. D. Walton: Acta Crystallographica Section B **32** (1976) 2539.
- [149] P. D. Walton, H. H. Sutherland, and J. H. C. Hogg: Acta Crystallographica Section B **34** (1978) 41.
- [150] A. V. Sanchela, A. D. Thakur, C. V. Tomy, A. V. Sanchela, A. D. Thakur, and C. V. Tomy: AIP Conference Proceedings **1591** (2014) 1392.
- [151] A. V. Sanchela, A. D. Thakur, and C. V. Tomy: Journal of Electronic Materials **45** (2016) 5540.
- [152] Y. Tang, Z. M. Gibbs, L. a. Agapito, G. Li, H.-S. Kim, M. B. Nardelli, S. Curtarolo, and G. J. Snyder: Nature materials **14** (2015) 1223.
- [153] J. Klimeš, D. R. Bowler, and A. Michaelides: Physical Review B **83** (2011) 195131.

- [154] W. Li, J. Carrete, N. a. Katcho, and N. Mingo: *Computer Physics Communications* **185** (2014) 1747.
- [155] J. Carrete, B. Vermeersch, A. Katre, A. van Roekeghem, T. Wang, G. K. Madsen, and N. Mingo: *Computer Physics Communications* **220** (2017) 351.