

03,13

Расчеты *ab initio* фононных спектров и теплопроводности RhSi, RhSn и твердых растворов на их основе

© М.Р. Шарнас^{1,2}, Д.А. Пшенай-Северин^{1,¶}, А.Т. Бурков¹¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: d.pshenay@mail.ru

Поступила в Редакцию 13 марта 2024 г.

В окончательной редакции 25 апреля 2024 г.

Принята к публикации 27 апреля 2024 г.

Моносилицид кобальта и твердые растворы на его основе являются перспективными термоэлектриками, так как обладают высоким термоэлектрическим фактором мощности и механической прочностью. Для повышения термоэлектрической эффективности данных материалов требуется снизить теплопроводность решетки. В работе исследуется возможность такого снижения с использованием метода твердых растворов. С помощью расчетов *ab initio* получены фононные спектры, полная и проекционная плотности фононных состояний изоструктурных CoSi соединений RhSi, RhSn. Все они имеют структуру B20 типа FeSi. Проведены расчеты температурной зависимости теплопроводности этих кристаллов, а также твердых растворов CoSi-RhSi и RhSi-RhSn. Расчеты показали, что теплопроводность решетки при комнатной температуре в RhSi составляет 4.9 W/(m·K), а в RhSn — 3.6 W/(m·K), что значительно ниже, чем в чистом CoSi (около 10.4 W/(m·K)). За счет дополнительного рассеяния на атомах замещения в твердых растворах CoSi-RhSi теплопроводность может быть снижена более чем в 3 раза по сравнению с чистым CoSi, а в твердых растворах RhSi-RhSn — более чем в 3 раза по сравнению с чистым кристаллом RhSi.

Ключевые слова: теплопроводность решетки, термоэлектрики, первопринципная динамика решетки.

DOI: 10.61011/FTT.2024.05.58073.54

1. Введение

Для более широкого применения термоэлектрических генераторов необходим поиск материалов с высокой эффективностью преобразования энергии. Одним из перспективных материалов для среднетемпературных термоэлектрических генераторов является моносилицид кобальта. Моносилицид кобальта кристаллизуется в кубической нецентросимметричной структуре B20 (пространственная группа $P2_13$) [1,2]. Он обладает высокой для полуметалла термоэдс (около $-80 \mu\text{V/K}$) и высоким термоэлектрическим фактором мощности 5.5 mW/(m·K), превосходящим фактор мощности хорошо известного термоэлектрика — теллурида висмута [1,2]. CoSi состоит из недорогих и нетоксичных компонентов, а также устойчив при высоких температурах. Однако при высоком факторе мощности теплопроводность решетки в чистом кристалле слишком высока: $\kappa = 10.4\text{--}12.3 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ при комнатной температуре [1,3]. Для снижения теплопроводности можно использовать метод твердых растворов. Например, в работах [1,4,5] исследовалось неизовалентное замещение кобальта атомами железа или никеля. Добавление 5 at.% железа (4 at.% никеля) позволило снизить теплопроводность с 10.4 до 7.9(9.2) W/(m·K), т.е. на 24% (12%) [1]. Транспортные свойства изоструктурного материала CoGe и его твердых растворов с замещением Co на Fe(Ni) исследовались в [6,7]. Этот материал также

обладает высокой для полуметалла термоэдс, порядка $-80 \mu\text{V/K}$, но значительно меньшей теплопроводностью решетки — около 5.3 W/(m·K) [7], что связано с большей массой атомов германия по сравнению с атомами кремния. Кроме неизовалентных твердых растворов, исследовались и сплавы с изовалентным замещением кремния в CoSi на германий [8–10]. Из-за значительной разности масс замещаемых атомов уже при 3 at.% Ge теплопроводность снижалась до 7.3 W/(m·K), т.е. примерно на 30%. Проведенные в [10] *ab initio* расчеты теплопроводности решетки в твердых растворах CoSi-CoGe хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными и говорят о возможности снижения теплопроводности решетки в этих твердых растворах примерно в 2 раза по сравнению с CoSi при содержании германия уже 10–15%.

Поэтому интересно исследовать решеточные транспортные свойства и других материалов, изоструктурных с моносилицидом кобальта. На основе данных о зонных структурах и стабильности материалов [2,11] для исследования были выбраны силицид и станнид родия. Были исследованы их фононные спектры и теплопроводность решетки, а также теплопроводность в твердых растворах CoSi-RhSi и RhSi-RhSn. Из-за значительного различия масс атомов родия и кобальта (примерно 2 раза), а также кремния и олова можно ожидать сильного снижения решеточной теплопроводности, особенно в твердых

растворах из-за дополнительного рассеяния фононов на точечных дефектах.

2. Метод расчета фононных спектров и теплопроводности решетки

Решеточные свойства чистых кристаллов RhSn и RhSi рассчитывались с использованием метода функционала плотности, реализованного в пакетах QuantumESPRESSO (QE) [12,13] и VASP [14,15]. В расчетах использовалось локальное приближение для функционала плотности с градиентными поправками (GGA) в вариантах PBE [16] и PBEsol [17]. Расчеты в пакетах QuantumESPRESSO (VASP) проводились с использованием граничной энергии 80Ry (400 eV). Для интегрирования по зоне Бриллюэна использовалась сетка $6 \times 6 \times 6$ в k -пространстве и гауссово сглаживание с параметром полуширины пика 0.026 эВ. Критерий выхода из цикла самосогласования соответствовал изменению полной энергии на величину меньше 10^{-9} eV на атом, а критерий релаксации сил межатомного взаимодействия — 10^{-4} eV/Å. Расчетные параметры обеспечивают сходимость определения полной энергии лучше 1 meV на атом, а межатомных сил — лучше 1 meV/Å. Кубическая структура B20 (типа FeSi), в которой кристаллизуются рассматриваемые материалы, характеризуется следующими параметрами: постоянной решетки a_0 и положениями атомов внутри элементарной ячейки. Атомы родия и кремния в RhSi (родия и олова в RhSn) находятся в $4a$ -позициях с координатами (x, x, x) , $(-x + 1/2, -x, x + 1/2)$, $(-x, x + 1/2, -x + 1/2)$, $(x + 1/2, -x + 1/2, -x)$, где $x = x_{\text{Rh}(\text{Si}, \text{Sn})}$. Параметры решетки, полученные в результате релаксации, приведены в таблице в сравнении с экспериментальными данными.

Из таблицы видно, что результаты, полученные в разных пакетах для одинаковых функционалов, очень близки. Постоянные решетки, полученные в PBE-приближении, превышают экспериментальные на величину порядка процента, а при использовании функционала PBEsol отличие от эксперимента составляет доли процента. Таким образом, для данных материалов использование функционала PBEsol оказывается более предпочтительным, и основные результаты работы были получены в данном приближении.

Для расчета решеточных свойств чистых кристаллов RhSn и RhSi необходимо определить силовые постоянные 2-го и 3-го порядков, возникающие при разложении полной энергии кристалла в ряд по малым смещениям атомов из положения равновесия. Силовые постоянные связывают межатомные силы, возникающие при смещении атомов в решетке из положения равновесия, с компонентами смещений. Одним из способов их определения является метод конечных смещений в суперъячейке. В этом методе создается суперъячейка из нескольких элементарных ячеек достаточного размера для того, чтобы величина межатомных взаимодействий

Сравнение экспериментальных и расчетных значений параметров решетки RhSi и RhSn (см. пояснения в тексте), полученных в программах QuantumESPRESSO (QE) и VASP с использованием PBE и PBEsol приближений для функционала плотности

Кристалл	a_0 , Å (ошибка, %)	x_{Rh}	$x_{\text{Si}(\text{Sn})}$
RhSi, эксп. [18]	4.675	0.144	0.840
RhSi, PBE, QE	4.719 (0.95%)	0.152	0.842
RhSi, PBE, VASP	4.719 (0.95%)	0.152	0.842
RhSi, PBEsol, QE	4.676 (0.01%)	0.153	0.842
RhSi, PBEsol, VASP	4.674 (−0.03%)	0.153	0.842
RhSn, эксп. [19]	5.122	—	—
RhSn, PBE, QE	5.197 (1.47%)	0.143	0.840
RhSn, PBE, VASP	5.203 (1.58%)	0.143	0.840
RhSn, PBEsol, QE	5.128 (0.11%)	0.145	0.840
RhSn, PBEsol, VASP	5.137 (0.29%)	0.145	0.840

спадала до пренебрежимо малых значений на ее размере. После этого необходимо задать смещения одного или пары атомов из положения равновесия и с помощью расчетов *ab initio* определить возникающие при этом силы межатомного взаимодействия. Прделав такую процедуру для ряда атомных конфигураций, получаем систему уравнений, связывающих силы и смещения, из которой можно найти силовые постоянные 2-го и 3-го порядков. Данный метод реализован в программах PhonoPy и Phono3Py [20,21].

Для расчета силовых постоянных 2-го и 3-го порядков использовались суперъячейки $3 \times 3 \times 3$ и $2 \times 2 \times 2$ соответственно.

Расчеты теплопроводности RhSi и RhSn были выполнены с учетом трехфононных процессов рассеяния в приближении времени релаксации. Расчеты проводились на сетке $19 \times 19 \times 19$ в k -пространстве, что обеспечило сходимость по значению теплопроводности лучше 0.1 W/(m · K).

Для расчета теплопроводности решетки в твердых растворах использовался подход *ab initio*, объединяющий метод виртуального кристалла и решеточной динамики (virtual crystal *ab initio* lattice dynamics, VC-ALD) [22–25]. Этот метод основан на использовании постоянных решетки, силовых постоянных и масс атомов для чистых веществ, образующих твердый раствор, с их последующей линейной интерполяцией для определения необходимых параметров для заданного состава. При этом сплавное рассеяние в твердых растворах учитывается за счет дополнительного рассеяния фононов, связанного с различием масс замещаемых элементов. Метод с успехом применялся для расчета теплопроводности твердых растворов в ряде термоэлектрических материалов [22–25].

В [24] было показано, что этот метод дает хорошие результаты при отсутствии anomalно большого вклада в теплопроводность высокочастотных фононов, так как в присутствии такого вклада происходит сильная недооценка величины теплопроводности, связанная с уменьшением времени релаксации для рассеяния высокочастотных фононов на точечных дефектах. Как будет показано ниже, вклад высокочастотных фононов в RhSn и RhSi в теплопроводность невелик. Это позволяет предположить, что и в данном случае этот метод даст адекватные оценки теплопроводности в рассматриваемых твердых растворах CoSi-RhSi и RhSi-RhSn. Для изоструктурных твердых растворов CoSi-CoGe данный метод применялся в работе [10] и показал хорошее согласие с имеющимися экспериментальными данными для решеточной теплопроводности. Постоянные решетки и силовые константы для CoSi, необходимые для расчета теплопроводности твердых растворов CoSi-RhSi, были взяты из работы [10].

3. Результаты расчетов

Фононные спектры и парциальная плотность фононных состояний для RhSi и RhSn приведены на рис. 1 и 2. Поскольку масса родия превышает массу кремния более чем в 3.5 раза, вклад в низкочастотные колебания в RhSi дают в основном атомы Rh, тогда как в высокочастотные — атомы Si. Фононный спектр RhSn, изображенный на рис. 2, демонстрирует максимальные частоты колебаний решетки примерно в два раза меньшие, чем в случае RhSi, из-за большей массы атомов Sn по сравнению с Si. Вклады в плотность колебательных состояний от атомов Rh и Sn практически совпадают на всех частотах спектра благодаря малому различию их масс.

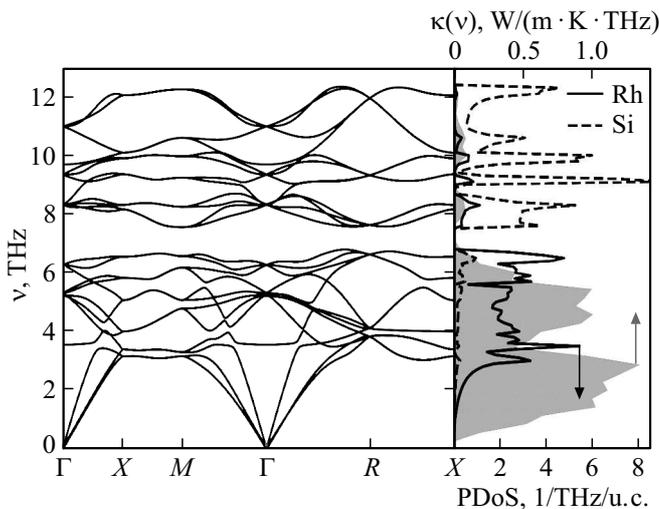


Рис. 1. Фононный спектр RhSi (слева), вклад в плотность фононных состояний от колебаний Rh и Si (PDoS, линии справа) и парциальный вклад фононов с различной частотой в теплопроводность ($\kappa(\nu)$, заливка справа).

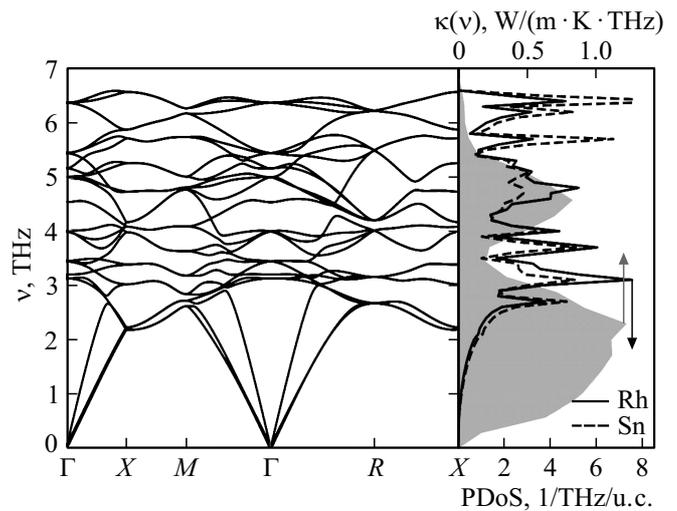


Рис. 2. Фононный спектр RhSn (слева), вклад в плотность фононных состояний от колебаний Rh и Sn (PDoS, линии справа) и парциальный вклад фононов с различной частотой в теплопроводность ($\kappa(\nu)$, заливка справа).

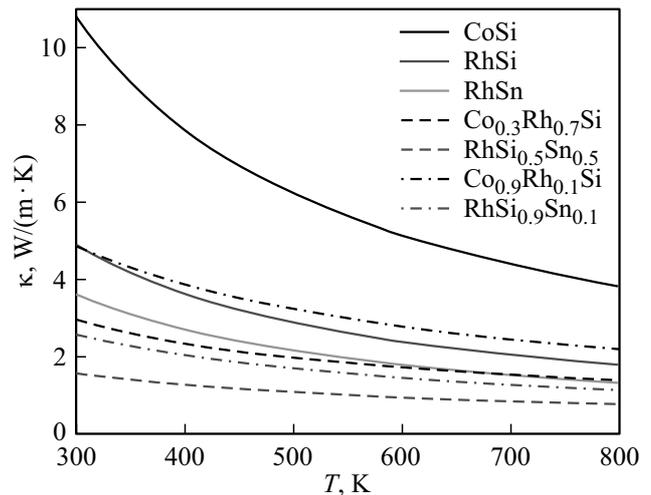


Рис. 3. Температурные зависимости теплопроводности решетки CoSi [10], RhSi и RhSn, а также некоторых твердых растворов $Rh_xCo_{1-x}Si$ и $RhSn_xSi_{1-x}$.

Расчеты теплопроводности чистых материалов учитывали трехфононные процессы рассеяния в приближении времени релаксации и были выполнены для обоих вариантов функционалов (PBE и PBEsol). При использовании функционала плотности в PBEsol приближении рассчитанная величина решеточной теплопроводности для RhSi составила $4.9 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, а для RhSn — $3.6 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ при комнатной температуре. Для сравнения были проведены расчеты решеточной теплопроводности также и в PBE-приближении, которые дали значения $3.6 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ для RhSi и $2.5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ — для RhSn. Меньшие значения теплопроводности, полученные в PBE-приближении, коррелируют с большими значениями постоянных решетки (см. таблицу). Оба

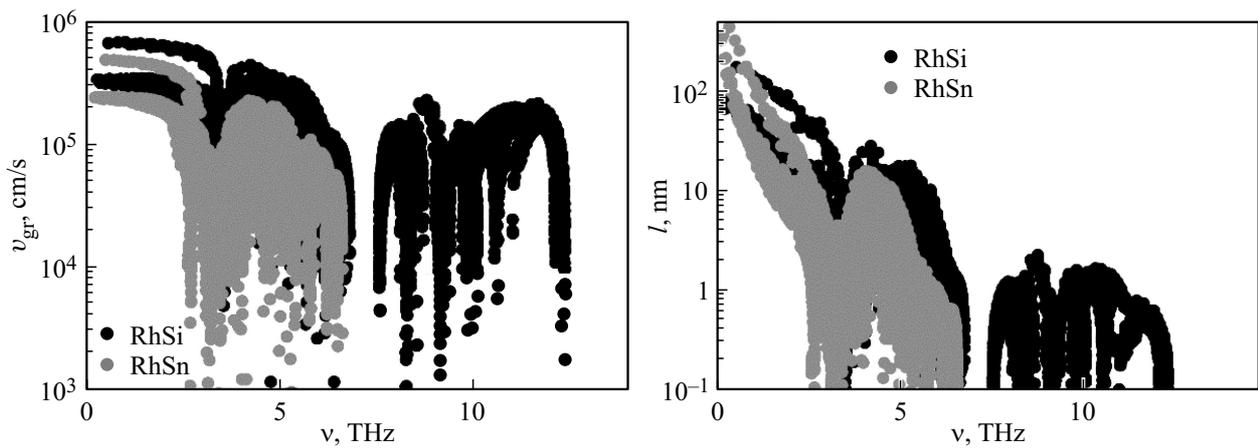


Рис. 4. Зависимости групповой скорости v_{gr} (слева) и длины свободного пробега (справа) фононов от частоты в RhSi и RhSn.

варианта расчета дают заметно меньшие величины теплопроводности по сравнению с моносилицидом кобальта. Однако лучшее согласие постоянных решетки с экспериментальными значениями в PBEsol-приближении позволяют предположить, что полученные в этом приближении значения теплопроводности будут ближе к экспериментальным. Температурные зависимости теплопроводности для этого случая приведены на рис. 3 (сплошные линии).

На рис. 1 и 2 справа заливкой показан вклад в теплопроводность RhSn и RhSi фононов с различными частотами $\kappa(\nu)$, где $\kappa(\nu) = \sum_{kj} \kappa_{kj} \delta(\nu - \nu_{kj})$, где κ_{kj} — вклад в теплопроводность от фононов с волновым вектором \mathbf{k} и номером моды j , а $\delta(\nu - \nu_{kj})$ — дельта-функция Дирака. Полученные зависимости указывают на то, что в соединении RhSn основной вклад в теплопроводность дают акустические фононы, соответствующие колебаниям атомов родия и олова с частотами менее 3 THz, а также фононы среднечастотного диапазона от 3 до 6 THz. Основной вклад в теплопроводность RhSi также дают акустические и среднечастотные оптическими фононы, но они связаны в основном с колебаниями Rh. Оптические же колебания с частотой выше 7.5 THz, связанные в основном с колебаниями Si, вносят незначительный вклад в теплопроводность.

Чтобы выделить влияние фононного спектра и рассеяния на величину решеточной теплопроводности чистых кристаллов силицида и станида родия, были построены зависимости скорости звука и длины свободного пробега при разных частотах (рис. 4), так как решеточная теплопроводность прямо пропорциональна этим двум величинам. Видно, что групповая скорость фононов в RhSi больше, чем в RhSn, на всех частотах колебаний, а длина свободного пробега в RhSi также больше, чем в RhSn, за исключением низких частот. В RhSn спектр ограничен частотами ниже 7 THz. В RhSi также вклад фононов с частотой больше 7.5 THz мал (рис. 1, справа), что связано в основном с низкой длиной свободного пробега фононов в данной области частот (рис. 4, справа).

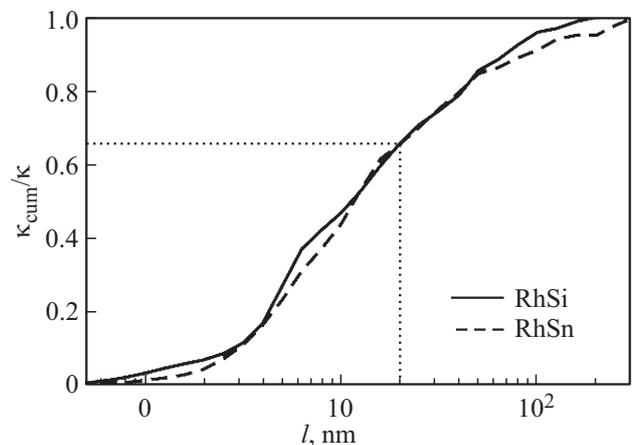


Рис. 5. Зависимость кумулятивной теплопроводности κ_{cum} от длины свободного пробега фононов.

При использовании наноструктурирования для снижения теплопроводности используются поликристаллические образцы с малым размером зерен с целью ограничения длины свободного пробега фононов за счет граничного рассеяния (см., например, обзор [26]). Часто для оценок снижения теплопроводности в таких структурах используют кумулятивную теплопроводность, которую можно определить как $\kappa_{cum}(l) = \sum_{kj} \kappa_{kj} \theta(l - l_{kj})$, где $\theta(l - l_{kj})$ — функция Хевисайда, l_{kj} — длина свободного пробега фононов с волновым вектором \mathbf{k} и номером моды j , а l — заданная верхняя граница длин свободного пробега фононов. На рис. 5 представлены зависимости $\kappa_{cum}(l)/\kappa$. Они позволяют оценить относительный вклад в решеточную теплопроводность фононов с длиной свободного пробега, меньше заданного значения l . В предположении, что вклад в теплоперенос фононов с большей длиной пробега сильно подавлен за счет рассеяния на границах зерен, этот метод дает возможность оценить снижение теплопроводности в поликристаллических наноструктурированных материалах. Проведенные оценки показали, что при использовании данного метода в

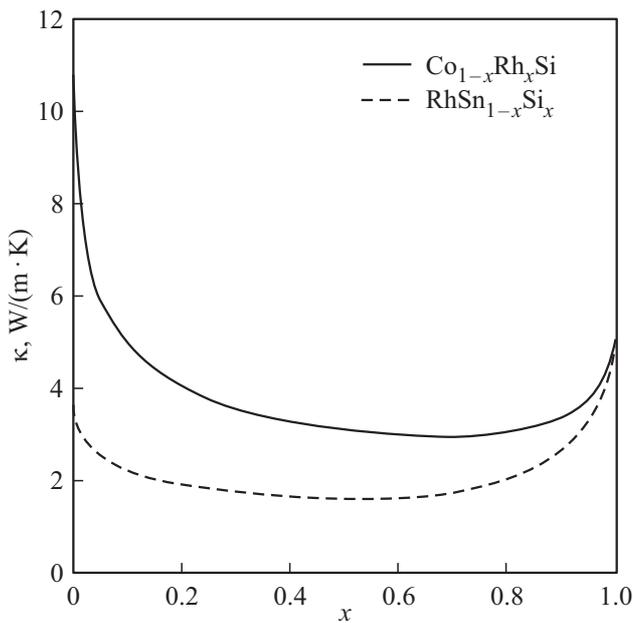


Рис. 6. Зависимость решеточной теплопроводности твердых растворов $\text{Co}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Si}$ и $\text{RhSn}_{1-x}\text{Si}_x$ от состава при $T = 300\text{ K}$.

рассматриваемых материалах при размерах зерна около 20 nm можно ожидать дополнительного снижения теплопроводности решетки примерно на 30% по сравнению с исходным кристаллом.

Теплопроводность для твердых растворов замещения CoSi-RhSi и RhSn-RhSi была рассчитана по методу VC-ALD с использованием полученных силовых постоянных. Для оценок теплопроводности твердых растворов были использованы необходимые параметры RhSi и RhSn , полученные с использованием функционала PBEsol. На рис. 6 представлены зависимости теплопроводности от состава при комнатной температуре. Из рисунка видно, что в твердых растворах на основе моносилцида кобальта при замещении кобальта на более тяжелый элемент родий можно добиться снижения теплопроводности до $2.96\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ в $\text{Co}_{0.3}\text{Rh}_{0.7}\text{Si}$, т.е. более чем в 3.6 раза. Это происходит из-за рассеяния фононов на точечных дефектах, возникающих при образовании твердых растворов. Также видно, что даже при небольшом замещении атомов кобальта на родий в CoSi теплопроводность заметно понижается: на 45.4% при 5 at.% и на 54.7% при 10 at.% Rh.

В случае твердых растворов RhSi-RhSn наименьшей теплопроводностью обладает состав с долей олова 50 at.%, в котором теплопроводность снижается до $1.59\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, что примерно в 3 раза меньше, чем решеточная теплопроводность чистого RhSi . В случае же небольшого замещения атомов кремния в RhSi на олово теплопроводность будет понижаться на 34.4% при 5 at.% и на 47.4% при 10 at.% Sn.

Температурные зависимости теплопроводности для некоторых составов исследованных твердых растворов в сравнении с чистыми кристаллами приведены на рис. 3.

Из рисунка видно, что, например, добавление 10 at.% Rh в CoSi позволяет получить теплопроводность практически как в чистом RhSi во всем диапазоне температур.

Интересно сравнить расчетные значения с имеющимися экспериментальными данными. В работе [27] исследовались твердые растворы $\text{Co}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Si}$, легированные бором, с содержанием родия до 20 at.%. По данным этой работы, теплопроводность решетки чистого CoSi составила $12.7\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ при комнатной температуре. По другим литературным данным, теплопроводность решетки CoSi при комнатной температуре варьируется от 10.7 до $12.7\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ (см. ссылки в работе [10]). Полученное в нашей работе значение $10.8\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ согласуется с экспериментом. Оно на 15% меньше, чем экспериментальное значение из [27]. Отличие от среднего значения по имеющимся экспериментальным данным составляет около 10%. К сожалению, в литературе отсутствуют данные о теплопроводности RhSi .

При замещении кобальта на 20 at.% родия в [27] теплопроводность решетки оказалась менее 50% от теплопроводности CoSi , т.е. уменьшение теплопроводности составило примерно 52%. Наши расчеты предсказывают схожее, но несколько большее снижение теплопроводности при таком же составе — примерно на 63%. Абсолютные значения теплопроводности при 300 K составили $4\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, что на 30% меньше экспериментального значения $6\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ [27]. Кроме возможной экспериментальной погрешности, это отличие может быть связано с неточностью определения теплопроводностей в чистых материалах, а также с использованным приближением виртуального кристалла и описанием рассеяния фононов на точечных дефектах в твердом растворе в рамках теории возмущений. Более точный учет теплопроводности в твердом растворе можно сделать с использованием приближения когерентного потенциала или методов молекулярной динамики, что планируется сделать в дальнейшем.

4. Заключение

В настоящей работе были из первых принципов рассчитаны фоновые спектры и теплопроводности решетки RhSn и RhSi , а также теплопроводности твердых растворов CoSi-RhSi и RhSi-RhSn . Снижение теплопроводности решетки является одним из способов повышения КПД термоэлектрических генераторов. В RhSi и RhSn теплопроводность при комнатной температуре составляет 4.9 и $3.6\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ соответственно, что оказывается значительно ниже, чем в CoSi ($10.4\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) [1]). В исследованных твердых растворах можно снизить это значение до 3.6 раз. Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод, что твердые растворы на основе моносилцида кобальта, с замещением кобальта на родий, а кремния — на олово могут быть перспективны для применений в термоэлектрических генераторах с точки зрения тепловых свойств решетки.

Финансирование работы

Результаты работы были получены с использованием вычислительных ресурсов суперкомпьютерного центра Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого (www.spbstu.ru) и высокопроизводительного компьютерного кластера ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.I. Fedorov, V.K. Zaitsev. CRC Handbook of Thermoelectrics / Ed. D.M. Rowe. Ch. 27. Boca Raton, CRC Press (1995).
- [2] D.A. Pshenay-Severin, A.T. Burkov. *Mater.* **12**, 17, 2710 (2019).
- [3] C.S. Lue, Y.-K. Kuo, C.L. Huang, W.J. Lai. *Phys. Rev. B* **69**, 12, 125111 (2004).
- [4] S. Asanabe, D. Shinoda, Y. Sasaki. *Phys. Rev. A* **134**, 3A, A774 (1964).
- [5] A. Sakai, F. Ishii, Y. Onose, Y. Tomioka, S. Yotsuhashi, H. Adachi, N. Nagaosa, Y. Tokura. *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 9, 093601 (2007).
- [6] H. Takizawa, T. Sato, T. Endo, M. Shimada. *J. Solid State Chem.* **73**, 1, 40 (1988).
- [7] N. Kanazawa, Y. Onose, Y. Shiomi, S. Ishiwata, Y. Tokura. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 9, 093902 (2012).
- [8] K. Kuo, K.M. Sivakumar, S.J. Huang, C.S. Lue. *J. Appl. Phys.* **98**, 12, 123510 (2005).
- [9] E. Skoug, C. Zhou, Y. Pei, D.T. Morelli. *Appl. Phys. Lett.* **4**, 2, 022115 (2009).
- [10] Д.А. Пшенай-Северин, П.П. Константинов, А.Т. Бурков. *ФТТ* **64**, 11, 1711 (2022). [D.A. Pshenay-Severin, P.P. Konstantinov, A.T. Burkov. *Phys. Solid State* **64**, 11, 1685 (2022)].
- [11] A. Jain, S.P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W.D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, K.A. Persson. *APL Mater.* **1**, 1, 011002 (2013).
- [12] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 39, 395502 (2009).
- [13] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M.B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R.A. DiStasio Jr, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N.L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. Otero-de-la-Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, S. Baroni. *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 46, 465901 (2017).
- [14] G. Kresse, J. Furthmüller. *Phys. Rev. B* **54**, 16, 11169 (1996).
- [15] G. Kresse, D. Joubert. *Phys. Rev. B* **59**, 3, 1758 (1999).
- [16] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 18, 3865 (1996).
- [17] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 13, 136406 (2008).
- [18] S. Geller, E.A. Wood. *Acta Crystallogr.* **7**, Part 5, 441 (1954).
- [19] K. Schubert. *Z. Naturforschung* **2A**, 120 (1947).
- [20] A. Togo, L. Chaput, I. Tanaka. *Phys. Rev. B* **91**, 9, 094306 (2015).
- [21] A. Togo. *J. Phys. Soc. Jpn.* **92**, 1, 012001 (2023).
- [22] Z. Tian, J. Garg, K. Esfarjani, T. Shiga, J. Shiomi, G. Chen. *Phys. Rev. B* **85**, 18, 184303 (2012).
- [23] W. Li, L. Lindsay, D.A. Broido, D.A. Stewart, N. Mingo. *Phys. Rev. B* **86**, 17, 174307 (2012).
- [24] J.M. Larkin, A.J. H. McGaughy. *J. Appl. Phys.* **114**, 2, 023507 (2013).
- [25] J. Garg, N. Bonini, B. Kozinsky, N. Marzari. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 4, 045901 (2011).
- [26] A.J. Minnich, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren, G. Chen. *Energy Environ. Sci.* **2**, 5, 466 (2009).
- [27] H. Sun, D.T. Morelli. *J. Electron. Mater.* **41**, 6, 1125 (2012).

Редактор Е.В. Толстякова