

19,03

Исследование теплопроводности Cu_2Se с учетом влияния подвижных ионов меди

© Л.П. Булат¹, А.А. Иванов^{2,3}, В.Б. Освенский², Д.А. Пшенай-Северин^{4,5,¶}, А.И. Сорокин²

¹ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

² Гиредмет, Москва, Россия

³ Московский технологический университет, Москва, Россия

⁴ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

⁵ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: d.pshenay@mail.ru

(Поступила в Редакцию 23 марта 2017 г.)

Исследована температурная зависимость теплопроводности наноструктурированных образцов селенида меди, полученных методом механохимического синтеза из исходных чистых компонентов в планетарной шаровой мельнице с последующим искровым плазменным спеканием. Измерение теплопроводности наноструктурированных образцов проводилось в диапазоне температур 410–860 К. При 410–780 К теплопроводность решетки κ_{ph} слабо изменяется в диапазоне 0.35–0.37 W/(m·K). При более высокой температуре $T > 780$ К κ_{ph} снижается до 0.19 W/(m·K). Для анализа влияния подвижных ионов меди на теплопроводность решетки проведены расчеты методом молекулярной динамики с использованием классического межатомного потенциала, полученного из *ab initio* расчетов для кубической модификации $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$. Результаты моделирования демонстрируют высокую подвижность ионов меди, а расчетная температурная зависимость решеточной теплопроводности согласуется с экспериментом до 780 К. При температуре выше 780 К наблюдается отклонение κ_{ph} от результатов расчета, которое особенно сильно выражено в наноструктурированном материале. В результате при максимальной температуре измерения решеточная теплопроводность снижается до уровня ~ 0.19 W/(m·K), что согласуется с литературными данными для наноструктурированных образцов Cu_2Se , полученных различными методами.

DOI: 10.21883/FTT.2017.10.44983.091

1. Введение

Интерес к исследованию селенида меди в последнее время связан с высокими значениями термоэлектрической эффективности, полученными в этом материале. Так, в области температур вблизи 1000 К в работах [1,2] была получена термоэлектрическая эффективность $ZT \sim 1.5$. Одной из причин высокой термоэлектрической эффективности селенида меди является низкая теплопроводность решетки в данном материале — порядка $\kappa_{\text{ph}} \sim 0.5$ W/m·K [1,2], что связано с высокой подвижностью ионов меди в высокотемпературной кубической β -фазе (выше 413 К). Дополнительное увеличение термоэлектрической эффективности может быть обусловлено наноструктурированием образцов, полученных с помощью размолва исходных компонентов в планетарной шаровой мельнице с последующим искровым плазменным спеканием (ИПС) [3–6]. В настоящей работе с целью сопоставления с результатами теоретического расчета было проведено экспериментальное исследование температурной зависимости теплопроводности

образцов, полученных по указанной в [3–6] технологии. Для теоретического анализа теплопроводности решетки в данном материале был проведен расчет решеточной теплопроводности κ_{ph} методом классической молекулярной динамики (КМД). Этот подход позволил смоделировать влияние подвижных ионов меди, а разработанный классический межатомный потенциал будет использован в дальнейшем для учета влияния наноструктурирования на величину κ_{ph} .

2. Изготовление образцов и методика эксперимента

Образцы селенида меди Cu_2Se были получены методом механохимического синтеза исходных компонентов в планетарной шаровой мельнице PM400 (Retsch, Германия). Порошки Cu (99.9%) и Se (99.999%) в стехиометрическом соотношении помещались в герметичный стальной стакан со стальными шарами. Синтез проводился при комнатной температуре в течение времени до 20 h со скоростью вращения водила мельницы 300 rpm.

Синтезированный порошок компактировался в вакууме методом ИПС на установке SPS-511S (SPS Syntex Inc, Япония) при температуре 550°C и давлении 50 МПа с использованием графитовой оснастки. Все операции с порошками проводились в инертной атмосфере.

Теплопроводность рассчитывалась по формуле $\kappa = D_t C_p d$, где D_t — температуропроводность, C_p — удельная теплоемкость, d — плотность. Температуропроводность и удельная теплоемкость измерялись методами лазерной вспышки на установке LFA 457 (Netzsch, Германия) и дифференциальной сканирующей калориметрии на установке DSC-404C (Netzsch, Германия) соответственно. Плотность образцов измерялась методом Архимеда. Кроме того, была измерена электропроводность на установке ZEM-3 (Ulvac, Япония). Вклад решеточной теплопроводности был учтен с использованием закона Видемана—Франца с числом Лоренца, рассчитанным в зависимости от термоэдс α по методике [7].

3. Расчет теплопроводности по методу молекулярной динамики

Существует несколько методов расчета теплопроводности решетки. Так, расчет фононного спектра и теплопроводности κ_{ph} с учетом фонон-фононного рассеяния можно провести с помощью метода решеточной динамики с использованием классического межатомного потенциала или расчетов из первых принципов [8]. Трудность при реализации этого подхода в данном случае состоит в том, что рассчитанный фононный спектр соответствует 0 К, а кубическая фаза при температуре ниже 413 К в Cu_2Se отсутствует. В результате в расчетном спектре возникают мнимые фононные моды [9]. Кроме того, большая подвижность ионов меди в данном материале должна приводить к интенсивному рассеянию фононов, методы учета которого не очевидны. Эти факторы можно включить в расчет, используя метод молекулярной динамики [10], в котором межатомные взаимодействия также могут учитываться с помощью классического потенциала либо из первых принципов. Наиболее простым является метод неравновесной молекулярной динамики [11] с описанием межатомных взаимодействий из первых принципов, использованный для Cu_2Se в [12]. Однако требования к компьютерным ресурсам ограничивают размер суперъячейки, что может повлиять на точность расчетов и ограничивает возможность учета наноструктурных эффектов. Поэтому в настоящей работе был выбран метод КМД.

Основная трудность состояла в выборе вида классического потенциала для описания межатомных взаимодействий и определении его параметров. Для описания взаимодействия использовалась модель погруженного атома (embedded atom model, EAM), которая применялась в работе [13] при исследовании структуры соединений на основе Cu_2Te и Cu_2Se .

При использовании EAM-потенциала межатомные взаимодействия описываются с помощью следующего

выражения [14,15]:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Phi_{i,j}(r_{ij}) + \sum_i F_i(\rho_i), \quad (1)$$

где $\Phi_{i,j}(r_{ij})$ — парный потенциал взаимодействия, учитывающий отталкивание на малых расстояниях, а когезионное слагаемое $F_i(\rho_i)$ учитывает энергию ионного остова, помещенного в среду с локальной электронной плотностью $\rho_i = \sum_{j \neq i} \rho_j(r_{ij})$. Расчет по формуле (1)

для двухкомпонентных соединений требует задания семи функций. В настоящей работе для взаимодействия $\text{Cu}-\text{Cu}$ использовались функции из [16]. К сожалению, в [13] классический потенциал использовался только для промежуточных вычислений в рамках схемы „обучения на лету“ (learn on the fly, LOTF), и параметры классического потенциала не были приведены. Поэтому для описания взаимодействий $\text{Cu}-\text{Se}$ и $\text{Se}-\text{Se}$ параметры были определены путем минимизации различий сил и энергий межатомных взаимодействий, рассчитанных с использованием выбранного классического потенциала и из первых принципов.

Оптимизация проводилась с помощью программы ROTFIT [17–19]. Расчеты из первых принципов по методу функционала электронной плотности выполнялись для кубической сверхъячейки (96 атомов) в программе Siesta (использовался оптимизированный szp-базис с одной радиальной функцией для каждого значения углового момента с добавлением поляризационных функций; область локализации определялась смещением по энергии 0.01 Ry; плотность сетки для описания электронной плотности и потенциала определялась параметром граничной энергии 300 Ry) [20]. Расчеты с использованием классического потенциала проводились в программе LAMMPS [21]. Конфигурации различались постоянными решетками в диапазоне $\pm 20\%$ от равновесной и смещениями атомов до 0.6 Å. Полученные параметры классического потенциала приведены в табл. 1.

Для того чтобы продемонстрировать, что полученный классический потенциал описывает интересующие нас свойства материала, в табл. 2 приведены постоянные решетки a , объемные упругие модули B_0 и когезионные энергии ε_c , рассчитанные с помощью двух указанных методов, а также параметры для элементарной ячейки, полученные в программе Quantum Espresso (ультрамягкий PBE-псевдопотенциал, максимальная кинетическая энергия для разложения по плоским волнам 40 Ry, сетка Монхорста—Пака $6 \times 6 \times 6$) [22–25]. Различия постоянных решетки составляют не более 1.2%, упругих модулей — 3%, а когезионной энергии — 0.5%. На рис. 1 приведены фононные спектры, рассчитанные в программе Phonopy [8] с использованием полученного EAM-потенциала, которые для акустических фононных мод, вносящих основной вклад в теплопроводность, неплохо согласуются с экспериментальными данными [9].

Кроме того, для нескольких температур было проведено сравнение температурных зависимостей посто-

Таблица 1. Параметры классического межатомного потенциала для Cu_2Se ($r_c = 6.7 \text{ \AA}$, $h = 0.5 \text{ \AA}$, $\psi(x) = x^4/(1+x^4)$), длины указаны в \AA , энергии в eV

Формула	Параметры
$\Phi_{\text{Cu-Se}} = D_e \left[\left(1 - \exp(-a(r - r_e)) \right)^2 - 1 \right] \psi \left(\frac{r - r_c}{h} \right)$	$D_e = 0.135, a = 1.985, r_e = 2.700$
$\Phi_{\text{Se-Se}} = \frac{V_0(r - r_c)^2(r - r_1)(r - r_2)(r - r_3)(r - r_4)}{r_c^2 r_1 r_2 r_3 r_4}$	$V_0 = 96.291, r_1 = 3.874, r_2 = 6.747$ $r_3 = 15.404, r_4 = 6.710$
$\rho_{\text{Se}}(r) = \frac{A}{1+B} \left(\frac{r - r_c}{r_c} \right)^2 \left(1 + B \left(\frac{r - r_c}{r_c} \right)^2 \right)$	$A = 1.165, B = 180.799$
$F_{\text{Se}}(\rho) = F_1 \sqrt{\rho} + F_2 \rho$	$F_1 = -5.700, F_2 = 2.852$

Примечание. Φ — парный межатомный потенциал, F — когезионный вклад в энергию взаимодействия, ρ — электронная плотность, r_c — радиус действия потенциала, ψ — функция, обеспечивающая его плавное затухание с параметром затухания h .

Таблица 2. Параметры Cu_2Se , полученные различными методами

Метод расчета	$a, \text{ \AA}$	$B_0, \text{ GPa}$	$\epsilon_c/N_{\text{at}}, \text{ eV}$
ППМД (Quantum Espresso)	5.8883	82.5	3.408
ППМД (Siesta)	5.9324	90.9	3.401
КМД (EAM)	5.9606	85.0	3.394

янной решетки и энтальпии. Расчеты из первых принципов по методу МД (ППМД) в программе Siesta проводились с шагом интегрирования 0.5 fs для температур $500, 700$ и 1000 K . При каждой температуре рассматривались четыре реализации, для каждой из них равновесные значения находились усреднением по 5000 шагам после установления равновесия. В КМД-расчетах имеется возможность использовать большую сверхъячейку ($6 \times 6 \times 6$ кубических ячеек) и увеличить число шагов интегрирования до $2 \cdot 10^6$. Расчеты дали значения $a = (5.9851 + 0.000122 T) \text{ \AA}$ по методу КМД и $a = (5.9487 + 0.000145 T) \text{ \AA}$ по методу

ППМД. По углу наклона температурной зависимости энтальпии были рассчитаны средние значения теплоемкости при постоянном давлении c_p , которые оказались равны 3.40 (КМД) и 3.46 (ППМД) в единицах $k_B N_{\text{at}}$, что неплохо согласуется с экспериментальными данными ($3.2-3.4$), полученными ранее [26].

Исследование атомных траекторий, полученных с использованием классического EAM-потенциала, подтвердило высокую подвижность ионов меди, которые демонстрируют не только большие отклонения от положения равновесия, чем ионы селена, но и диффузионное движение по объему сверхъячейки.

Теплопроводность была вычислена по методу Грина–Кубо [27]. Для этого после достижения равновесия накапливались значения теплового потока $\mathbf{J}(t)$ в течение $2 \cdot 10^6$ шагов при постоянном числе частиц (N), объеме (V) и энергии (E) (NVE -ансамбль).

Для вычисления временной зависимости автокорреляционной функции теплового потока использовалось быстрое преобразование Фурье [10]. Для интегрирования автокорреляционной функции потока тепла по аналогии с [28] была использована экспоненциальная

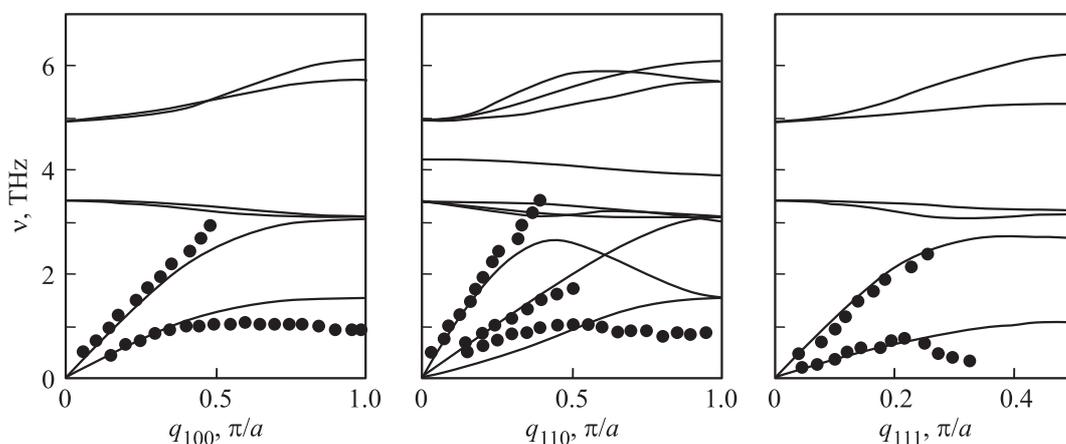


Рис. 1. Фононный спектр в Cu_2Se . Сплошные кривые — расчет с использованием классического потенциала, символы — экспериментальные данные [9].

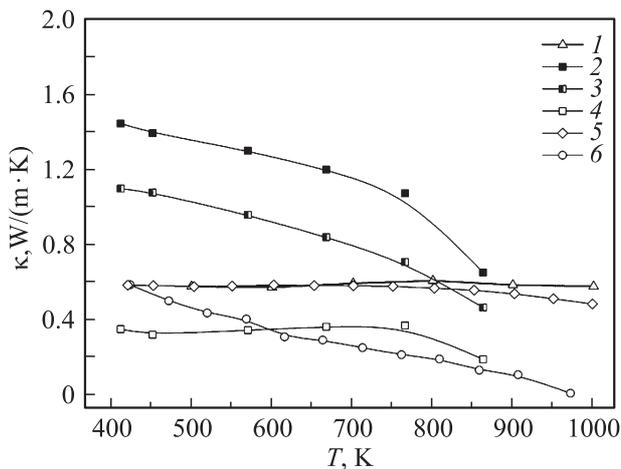


Рис. 2. Температурная зависимость теплопроводности в Cu_2Se . 1 — расчет решеточной теплопроводности κ_{ph} по методу КМД; эксперимент: 2 — полная теплопроводность κ , 3 — электронная теплопроводность κ_e , 4–6 — решеточная теплопроводность κ_{ph} , данные настоящей работы (4), данные [1] (5) и [6] (6).

аппроксимация временной зависимости автокорреляционной функции $\langle \mathbf{J}(t)\mathbf{J}(0) \rangle = Ae^{-(t/\tau)^p}$ при p в диапазоне 1–2. Вычисленные значения теплопроводности при каждой температуре усреднялись по пяти реализациям. Результаты расчета приведены на рис. 2.

Для сравнения в работе были проведены также расчеты теплопроводности методом неравновесной молекулярной динамики при 500 К. Для этого методом Мюллера-Плате [11] создавался поток тепла вдоль оси z для сверхъячеек с размером $L_z = 16, 32$ и 64 и сечением 4×4 кубических ячейки. Градиент температуры устанавливался в течение $2 \cdot 10^6$ шагов, для усреднения температуры использовался слой толщиной в одну ячейку, после чего определялись разность температур и коэффициент теплопроводности. Частота обмена скоростей частиц в методе Мюллера-Плате составляла 1000–2000 шагов, градиент определялся в области линейной зависимости температуры от координаты, для каждого размера ячейки проводилось усреднение по трем реализациям. Экстраполяция полученных значений теплопроводности при $1/L_z \rightarrow 0$ дала значение $\kappa_{\text{ph}} = 0.58 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, что хорошо согласуется с результатами, полученными методом равновесной молекулярной динамики.

4. Обсуждение результатов

На рис. 2 приведены расчетные и экспериментальные температурные зависимости теплопроводности, полученные в настоящей работе, и литературные данные [1,6]. Несмотря на различия концентраций носителей тока, экспериментальные данные, полученные в [1], и расчетные значения решеточной теплопроводности

хорошо согласуются при температурах до 750–780 К. Величина κ_{ph} составляет примерно $0.6 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ и слабо изменяется с температурой, что лучше согласуется с температурными зависимостями для аморфных материалов, чем для кристаллов. С учетом результатов моделирования можно заключить, что это связано с сильным рассеянием фононов на подвижных атомах меди. Схожие температурная зависимость и величина теплопроводности решетки до 780 К, рассчитанные по методу неравновесной ППМД, были получены в [12]. По данным настоящей работы экспериментальная кривая для κ_{ph} до температуры $\sim 780 \text{ K}$ также идет параллельно расчетной, хотя экспериментальные значения теплопроводности решетки заметно ниже расчетных. В этом температурном диапазоне падение полной теплопроводности определяется уменьшением электронного вклада, который при всех температурах превышает κ_{ph} .

Однако в области температур выше 780 К снижение теплопроводности с температурой усиливается. При этом наблюдается существенное отличие уменьшения теплопроводности решетки в наноструктурированном материале от имеющего место для материалов, полученных другими методами. По результатам настоящей работы и [6] в наноструктурированных образцах, полученных по аналогичной технологии (механохимический синтез в планетарной мельнице наноразмерных порошков с последующей их консолидацией методом ИПС), величина теплопроводности решетки уменьшается до $0.19\text{--}0.05 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ (при 860 и 973 К соответственно). В то же время в образцах, полученных другими методами (синтез сплавлением компонентов, размол в ручной мельнице и ИПС) [1,12], минимальное значение κ_{ph} составляет $\sim 0.4 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ при 1000 К.

Таким образом, экспериментальные значения теплопроводности в наноструктурированных образцах существенно ниже, чем предсказывают теоретические расчеты. Согласно результатам электронно-микроскопических (с высоким разрешением) исследований [4,5], в наноструктурированном селениде меди наблюдается большое количество наноразмерных зерен и дефектов. Это позволило авторам сделать вывод, что исключительно низкая решеточная теплопроводность обусловлена рассеянием фононов на этих межзеренных нанограницах и нанодефектах. Этот вывод подтверждается результатами работ, где в наноструктурных образцах, синтезированных химическим методом с последующим ИПС, решеточная теплопроводность составляла 0.2 [29] и $0.23 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ [30] при 850–900 К. Наличие таких нанодефектов не учитывалось в расчетах теплопроводности. Именно с этим и связано существенное различие расчетных и экспериментальных значений решеточной теплопроводности при температурах выше 780 К (рис. 2).

Следует еще раз отметить, что в настоящей работе при расчете κ_{ph} оценка числа Лоренца проводилась с использованием его зависимости от термоэдс по методике [7], что более строго, чем использование постоянного числа Лоренца при всех температурах (как в [1,6]).

На температурной зависимости теплопроводности независимо от технологии получения образцов наблюдается более или менее выраженное изменение наклона кривых при 780 К (рис. 2). Аналогичные перегибы при температуре ~ 780 К наблюдаются также на кривых температурной зависимости теплоемкости [26] и коэффициента линейного термического расширения [12]. Как показали исследования температурных зависимостей межатомных расстояний и структурных факторов с использованием ППМД в [12], в области температур выше 780 К наблюдается перестройка локального окружения ионов меди: возрастает доля связей Cu–Cu по сравнению с долей связей Cu–Se. Такое разупорядочение ионов меди по аналогии со стеклом происходит без фазового перехода первого рода. Однако теоретически предсказанное в [12] снижение теплопроводности при высокой температуре оказывается более плавным (до $0.45 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ при 1100 К), чем полученное в эксперименте. Расчеты, проведенные в данной работе, не предсказывают заметного снижения теплопроводности решетки в этой области температур, что, по-видимому, связано с приближенным классическим описанием межатомного взаимодействия.

Не исключено, что наблюдаемый перегиб на температурной зависимости теплопроводности может быть также связан с отклонением состава селенида меди от стехиометрического, изменением формы нахождения и перераспределением точечных дефектов с повышением температуры.

5. Заключение

В работе теоретически и экспериментально проанализирована теплопроводность решетки в Cu_2Se . В интервале температур 410–780 К теплопроводность решетки меняется слабо и составляет $0.35\text{--}0.37 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$. Проведено моделирование κ_{ph} по методу классической молекулярной динамики с параметрами межатомного потенциала, полученными из *ab initio* расчетов. Расчетное значение κ_{ph} по абсолютной величине равно $0.6 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, что согласуется с экспериментальными данными. В этом температурном интервале качественно согласуется с экспериментом также и слабая температурная зависимость теплопроводности, что связано с сильным рассеянием фононов на подвижных атомах меди. В области температур выше 780 К на кривых температурной зависимости теплопроводности наблюдается перегиб, особенно сильно выраженный в наноструктурированных образцах. Резкое снижение κ_{ph} в таких образцах, скорее всего, связано с сильным рассеянием фононов на междолинных нанограницах и нанодефектах, что не учитывалось в расчетах теплопроводности. Этим обусловлено существенное различие расчетных и экспериментальных значений решеточной теплопроводности в наноструктурированных образцах. Не исключено также, что наблюдаемый перегиб может быть связан с

перестройкой локального окружения ионов меди, отклонением состава селенида меди от стехиометрического, а также с изменением формы нахождения и перераспределением собственных точечных дефектов с повышением температуры.

Список литературы

- [1] H. Liu, X. Shi, F. Xu, L. Zhang, W. Zhang, L. Chen, Q. Li, C. Uher, T. Day, G.J. Snyder. *Nature Materials* **11**, 422 (2012).
- [2] B. Yu, W. Liu, Sh. Chen, H. Wang, H.Z. Wang, G. Chen, Z. Ren. *Nano Energy* **1**, 472 (2012).
- [3] А.А. Иванов, В.Б. Освенский, Ю.Н. Пархоменко, А.И. Сорокин, В.Т. Бублик, Н.Ю. Табачкова, Л.П. Булат. В сб.: Межгосударств. конф. „Термоэлектрики и их применение“. ФТИ им. А.Ф. Иоффе, СПб. (2015). С. 373–378.
- [4] B. Gahtori, S. Bathula, K. Tyagi, A.K. Srivastava, A. Dhar, R.C. Budhani. Patent N WO 2015/037014 A1 (2015).
- [5] K. Tyagi, B. Gahtori, S. Bathula, M. Jayasimhadri, N.K. Singh., S. Sharma, D. Haranath, A.K. Srivastava, A.J. Dhar. *Phys. Chem. Solids* **81**, 100 (2015).
- [6] B. Gahtori, S. Bathula, K. Tyagi, M. Jayasimhadri, A.K. Srivastava, S. Singh, R.C. Budhani, A. Dhar. *Nano Energy* **13**, 36 (2015).
- [7] H.-S. Kim, Z.M. Gibbs, Y. Tang, H. Wang H., G.J. Snyder. *APL Mater.* **3**, 041506 (2015).
- [8] A. Togo, F. Oba, I. Tanaka. *Phys. Rev. B* **78**, 134106 (2008).
- [9] A.S. Danilkin, M. Yethiraj, G.J. Kearley. *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (Suppl. A), 25 (2010).
- [10] M.P. Allen, D.J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford Univ. Press, N.Y. (1991). 400 p.
- [11] F. Muller-Plathe. *J. Chem. Phys.* **106**, 6082 (1997).
- [12] H. Kim, S. Ballikaya, H. Chi, J.-P. Ahn, K. Uher, M. Kaviani. *Acta Mater.* **86**, 247 (2015).
- [13] M.C. Nguen, J.-H. Choi, X. Zhao, C.-Z. Wang, Z. Zhang, K.-M. Ho. *Phys. Rev. Lett.* **111**, 165502 (2013).
- [14] M.S. Daw, M.I. Baskes. *Phys. Rev. B* **29**, 6443 (1984).
- [15] S.M. Foiles, M.I. Baskes, M.S. Daw. *Phys. Rev. B* **33**, 7983 (1986).
- [16] Y. Mishin, M.J. Mehl, D.A. Papaconstantopoulos, A.F. Voter, J.D. Kress. *Phys. Rev. B* **63**, 224106 (2001).
- [17] P. Brommer, A. Kiselev, D. Schopf, P. Beck, J. Roth, H.-R. Trebin. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **23**, 074002 (2015).
- [18] P. Brommer, F. Gähler. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **15**, 295 (2007).
- [19] P. Brommer, F. Gähler. *Phil. Mag.* **86**, 753 (2006).
- [20] J.M. Soler, E. Artacho, J. Gale, A. Garsía, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal. *J. Phys.: Condens. Matter.* **14**, 2745 (2002).
- [21] S. Plimpton. *J. Comp. Phys.* **117**, 1 (1995).
- [22] 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 Gioncoli, S. Fabris, G. Gratesi, R. Gebauer, U. Gertmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Amogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).

- [23] S. Baroni, P. Giannozzi, A. Testa. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1861 (1987).
- [24] S. Baroni, de S. Gironcoli, Dal A. Corso, P. Giannozzi. *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515 (2001).
- [25] X. Gonze. *Phys. Rev. A* **52**, 1096 (1995).
- [26] L.P. Bulat, V.B. Osvenskii, Y.N. Parkhomenko, D.A. Pshenay-Severin, A.I. Sorokin. *J. Electron. Mater.* **45**, 1648 (2016).
- [27] R. Kubo, M. Toda, N. Hashitsume. *Statistical Physics II. Nonequilibrium statistical mechanics*, Springer-Verlag, Berlin (1991). 279 p.
- [28] A.J.H. Mc Gaughey, M. Kaviany. *Int. J. Heat Mass Transfer* **47**, 1799 (2004).
- [29] M.Y. Tafti, S. Ballikaya, A.M. Khachatourian, M. Noroozi, M. Saleemi, L. Han, N.V. Nong, T. Bailey, C. Uher, M.S. Toprak. *RSC Adv.* **6**, 111457 (2016).
- [30] L. Yang, Zh.-G. Chen, G. Han, M. Hong, Y. Zou, J. Zou. *Nano Energy* **16**, 367 (2015).