

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КЛАСТЕРОВ НА ОСНОВЕ ВИСМУТА

Е.Н.Грибанов, О.И.Марков*, Ю.В. Хрипунов

ФГБОУ ВО «Орловский государственный университет имени И.С. Тургенева»,
ул. Комсомольская, 95, Орловская область, г. Орел, 302026, Россия

*e-mail: o.i.markov@mail.ru

Аннотация. В статье приводятся результаты расчетов квантово-химическими методами структуры и энергетических параметров нанокластеров висмута Bi_N : Bi_8 , Bi_{18} , Bi_{50} , Bi_{98} , Bi_{162} . Сделана экстраполяционная оценка количества атомов в кластере с нулевой запрещенной зоной. Рассчитана ширина запрещенной зоны нанокластеров висмута, пассивированных водородом $Bi_N H_m$. Представлены результаты квантово-химического моделирования кластеров висмут-сульфа $Bi_{(N-n)} Sb_n$.

Ключевые слова: кластер, висмут, переход полупроводник-полуметалл, висмут-сульфур, квантово-химические моделирование, ширина запрещенной зоны

1. Введение

Прогнозирование возможностей наноструктурированных материалов методами математического моделирования позволяет определить дальнейшую целесообразность разработки технологии их получения. Одним из вопросов, требующих первостепенного решения, является исследование наноразмерных эффектов, под которыми понимается связь размеров частиц объемных наноматериалов в виде наноструктурированных кристаллитов или кластеров с необходимыми энергетическими параметрами. Хотя понятие «кластер», которое в настоящее время до сих пор однозначно не определено, именно кластерные модели чаще всего используются в квантово-химических расчетах. В связи с отсутствием развитой теории кластерообразования начинать решение задачи приходится с построения моделей кластеров на основе выбора состава и структуры кластеров, исходя из химических свойств отдельных атомов и их тенденций образования кристаллической структуры. Свойства кластеров могут значительно отличаться от физико-химических свойств твердых тел, построенных из тех же исходных атомов, что позволяет рассматривать их как отдельную фазу вещества. Достигнутые в последнее время успехи в технологиях получения кластеров позволяют надеяться, что такие кластеры могут быть использованы при конструировании наноструктурированных материалов с новыми физическими характеристиками.

Висмут интересен своими уникальными физическими свойствами и поэтому давно и активно исследовался как фундаментальной, так и прикладной наукой. Кристаллическая решетка висмута относится к ромбоэдрической, производимой малой деформацией кубической решетки. В этом и состоит причина, которая делает массивный висмут полуметаллом. Пристальное внимание к висмуту в основном вызвано спецификой его электронной энергетической структуры.

Кластеры висмута до сих пор не пользовались вниманием исследователей. Представляет интерес эволюция от отдельных электронных состояний атома до появления энергетических полос, изменение структуры электронных зон и влияние трансформации структуры зон на изменение энергетической щели между зонами. Увеличение размера кластера висмута ведет к появлению энергетических зон вместо отдельных уровней, усложнению структуры и ширины зоны, и, соответственно, к уменьшению ширины щели запрещенных энергий. В процессе формирования полуметаллических свойств висмута должно реализоваться безщелевое состояние, для которого характерна чрезвычайно высокая чувствительность электронной подсистемы к внешним воздействиям. Если проследить переход от единичных атомов к нанокластерам, а затем к массивному веществу, то можно сделать заключение о том, как изменяется функция плотности состояний от дельтаобразной для отдельных уровней электронов в случае малых нанокластеров до корневой энергетической зависимости для массивного кристалла.

Понимание закономерностей трансформации энергетической структуры и влияния этих изменений на физические свойства позволит не только получить фундаментальные знания о веществе, но и использовать их в прикладных целях. Нанокластеры висмута представляют несомненный практический интерес из-за их перспективных термоэлектрических и оптических свойств. Возможности широкого использования висмута, в частности в термоэлектричестве, по мнению ведущих ученых, являются многообещающими [1]. Одним из препятствий для широкого применения полуметалла висмута в термоэлектричестве является слабое перекрытие энергетических зон - валентной и проводимости. Для существенного роста термоэлектрической эффективности необходимо уменьшить перекрытие зон или, что еще лучше, создать энергетическую щель, т.е. перевести висмут в полупроводниковое состояние. В нанокластерах зоны, перекрывающиеся в объемном висмуте, могут быть разделенными запрещенной зоной. Наноразмерные полуметаллические частицы могут превращаться в полупроводники, в зависимости от числа атомов и формы кластера.

Большие надежды на повышение термоэлектрической эффективности, связывают с созданием наноструктурированных материалов. Ценность наноструктурированных материалов определяется размерными эффектами, обусловленными наличием в них кристаллитов и кластеров. Уже известно [2], что, применяя наноструктурирование, можно конструировать материалы с заданным электронным энергетическим спектром и требуемыми физическими свойствами. Изучение фундаментальных свойств наноразмерных структур связано с перспективами использования результатов исследования для создания объемных материалов с заданными характеристиками. В частности, наноструктуры с туннельно-прозрачными барьерами могут представлять интерес как эффективные термоэлектрики. Целью настоящей работы является исследование эволюции энергетических характеристик нанокластеров висмута методами квантовой химии.

Кластеры - мельчайшие агрегаты атомов, обладающие особыми физико-химическими свойствами, которые могут значительно отличаться от свойств твердых тел, построенных из тех же исходных атомов и молекул, что позволяет рассматривать их как новую фазу вещества. Особые свойства нанокластеров являются следствием масштабных и квантовых эффектов [2]. Изменения количественных параметров приводят к переходу «количество-качество», причем эта зависимость может носить сложный характер. При этом их физические характеристики существенно зависят от сорта и числа атомов, составляющих кластер, поскольку при этом изменяется как зонная структура, так и картина заполнения электронами энергетических уровней. Являясь промежуточным звеном между молекулами и массивными телами, кластеры

характеризуются энергией ионизации, сродством к электрону, энергией диссоциации с одной стороны и шириной разрешенной и запрещенной энергетической зоны с другой.

Возможность моделирования кластеров и расчета их физических и физико-химических свойств дают методы квантовой химии. Их можно разделить на эмпирические, полуэмпирические и первопринципные. Первая группа методов обычно подразумевает использование классических потенциалов. Эти методы являются наиболее быстрыми и наименее точными. Полуэмпирические способы являются упрощением квантовомеханических уравнений и характеризуются необходимостью введения параметров, определяемых из экспериментов. Современная квантовая химия образована двумя моделями: независимых электронов, являющейся основой метода Хартри - Фока (HF) и методе функционала плотности (DFT), основанном на теореме Хоенберга - Кона о том, что полная энергия системы является функцией электронной плотности. Метод Хартри - Фока и производные от него, описывают систему с помощью многоэлектронной волновой функции. Он широко используется в квантовой химии, но поскольку менее пригоден для систем с большой плотностью электронов, то в случае висмута это может иметь существенное значение. Альтернативный ему метод функционала плотности, наиболее распространенный в материаловедении вычислительный метод, применяется к широкому классу веществ, в том числе к металлам и полупроводникам. Недостатком данного метода является зависимость результатов расчета от конкретного выбора обменно-корреляционного потенциала. Общим недостатком этих подходов является то, что из-за ограниченности мощности современных вычислительных средств выполнить первопринципные квантово-химические расчеты для систем, состоящих из большого числа атомов, не представляется возможным.

2. Результаты моделирования и обсуждение

Расчеты структурных и энергетических характеристик кластеров висмута выполнены методом Хартри - Фока, а также в рамках теории функционала плотности, с использованием гибридного функционала B3LYP, сочетающим трехпараметровый обменный функционал Бекке [3] и корреляционный функционал Ли, Янга и Пара [4]. Использовался базисный набор СЕР-121G [5], выбор которого связан с природой исследуемого элемента. Квантово-химические расчеты проводились с использованием универсального пакета квантово-химических программ Gaussian 03W [6].

Первый этап расчетов состоял в оптимизации геометрии кластеров, т.е. отыскании геометрии атомной системы с минимальной энергией. В целях экономии машинного времени оптимизация осуществлялась полуэмпирическим квантово-химическим методом PM3 [7]. Поскольку объемный моноокристалл висмута имеет слоистое строение, изначально предполагалась слоистая трехмерная структура кластеров висмута. Особенность выбранных для расчета конфигураций состоит в том, что их поверхность не содержит радикальных атомов висмута, т.е. химически устойчива. В расчетах использовались кластеры висмута Bi_N , где N - количество атомов (8, 18, 50, 98, 162). Геометрический вид рассчитанных стабильных кластеров с наиболее энергетически выгодной структурой представлен на Рис. 1.

Важнейшей характеристикой кластера, определяющей его физические свойства и связанной с трансформацией электронного спектра при изменении его размеров, является энергетический зазор между зонами. Положения низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО) и высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) определяют границы зоны проводимости и валентной зоны, соответственно, а разность энергий НВМО и ВЗМО характеризует величину запрещенной зоны (E_g).

Для определения E_g в качестве начальных условий задавалась оптимальная геометрическая структура кластера.

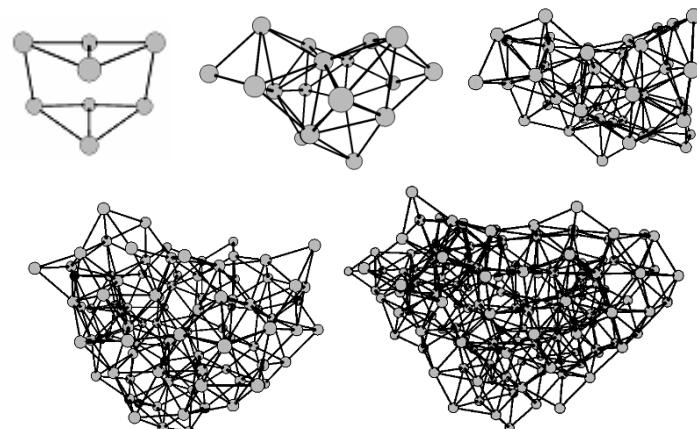


Рис. 1. Геометрия кластеров висмута, использованных в расчетах

Графические зависимости энергетического зазора от числа атомов в кластере висмута, полученные с помощью разных расчетных схем представлены на Рис. 2. Кривая, полученная полуэмпирическим методом (PM3) и кривая, рассчитанная методом Хартри - Фока неплохо коррелируют друг с другом и показывают, что малые кластеры представляют собой изоляторы.

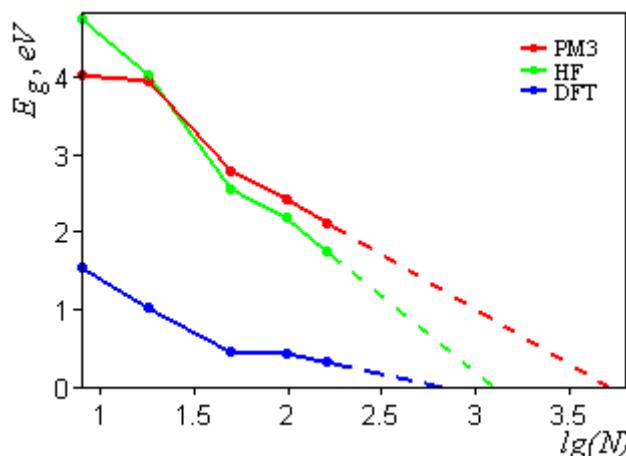


Рис. 2. Зависимость ширины энергии запрещенной зоны от числа атомов в кластере

Метод функционала плотности предсказывает меньший энергетический зазор, характерный для полупроводникового состояния. Данные различия в величине E_g можно объяснить отсутствием учета энергии электронной корреляции для методов, основанных на теории Хартри - Фока. Набор методов квантовой химии, используемых в настоящем исследовании, позволяет рассчитывать структуру и энергетические характеристики кластеров относительно небольших размеров, поэтому нужно использовать методы экстраполяции. Экстраполяция кривых (пунктирные линии на Рис. 2) в направлении кластеров большего размера позволяет сделать оценку области перехода кластеров висмута в безщелевое состояние, за которым наступает полуметаллическое состояние. Для кривой, полученной полуэмпирическим методом с параметризацией это $N=5500$, для кривой, полученной методом

Хартри - Фока, $N=1400$ и для кривой, полученной методом функционала плотности с учетом корреляций, $N=700$. Абсолютно ясно, что в данном случае корректно говорить только об оценке порядка числа атомов в висмутовом кластере с безщелевым состоянием [8,9], Тем более удивительна хорошая корреляция нашей экстраполяции с данными экспериментальной работы [10], в которой установлен переход металл-полупроводник для кластеров висмута диаметром 40 нм. Оценки количества атомов висмута в кластере сферической формы диаметра 40 нм, исходя из плотности объемного висмута 9780 кг/m^3 , составляют величину около 1000 атомов, что является промежуточным значением для методов HF и DFT. Это внушает дополнительную уверенность в правильности получаемых результатов моделирования.

Эволюция ширины разрешенной зоны энергий электронов представлена на Рис. 3. Наименьшую ширину разрешенной зоны предсказывает полуэмпирический метод, наибольшую – метод Хартри - Фока. Промежуточные значения дает метод плотности функционала. Характер поведения кривых для всех трех методов приблизительно одинаков. Приблизительно до 50 атомов ширина разрешенной зоны стремительно растет, затем она медленно увеличивается, приближаясь к ширине зоны в массивном монокристалле висмута.

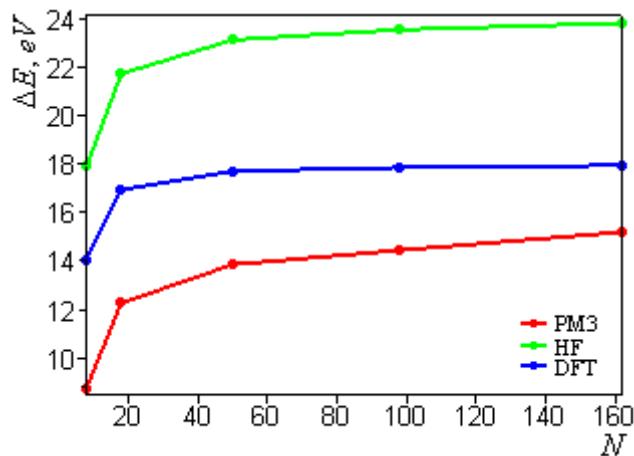


Рис. 3. Зависимость ширины энергии разрешенной зоны от числа атомов в кластере

Для термоэлектрических приложений важно также заранее знать является ли кластер реакционноспособным образованием, поскольку важно, чтобы его термоэлектрические свойства были стабильными в течение долгого времени. Химическая активность кластеров характеризуется энергией ионизации (E_i). Соответствующие зависимости потенциалов ионизации для кластеров висмута в обратной зависимости от числа атомов приведены на Рис. 4.

Для структур с малым количеством атомов изменения энергии ионизации более значительны. Энергия ионизации, рассчитанная методом Хартри – Фока, резко уменьшается для малых кластеров $N < 50$, затем асимптотически стремится к постоянному значению. Такое поведение характерно и для кластеров других веществ, например, кластеров ртути [2,11]. Из сравнения с этими данными можно качественно предположить, что область $20 < N < 50$ (показана на графике) соответствует переходу металл-изолятор, но это сильно отличается от данных по расчету энергетического зазора. Кривая, полученная методом DFT имеет аналогичное поведение, но несколько большие значения энергии, которые лучше согласуются с предельными величинами: энергией ионизации атома висмута 7.3 эВ, и работой выхода для поликристалла

висмута, равной 4.4 эВ [12]. Метод РМЗ не считается пригодным для расчета потенциалов ионизации [13], поэтому расчеты таким методом не проводились.

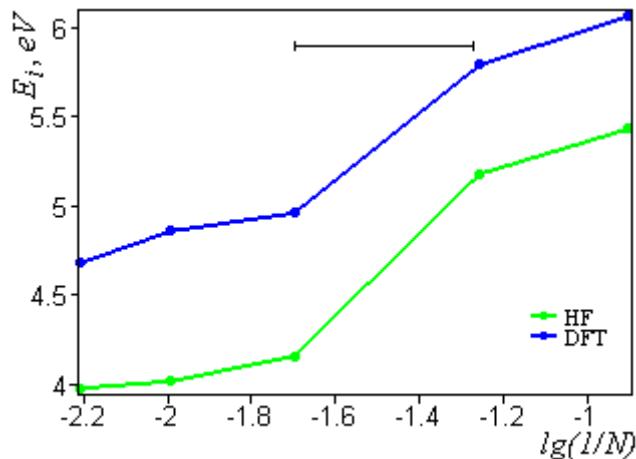


Рис. 4. Зависимость энергии ионизации от числа атомов в кластере

Еще одной рассчитанной характеристикой, определяющей стабильность кластеров, была энергия диссоциации. Особенно большое значение энергии диссоциации имеют в термодинамике и в кинетике химических реакций. Изменение энергии, связанное с образованием и разрывом связей между атомами в кластере является важной физической величиной, характеризующей стабильность кластеров. Известно [10], что при расчете этой величины метод HF не дает удовлетворительных результатов. Методом DFT получен следующий результат (Рис. 5). Наблюдается резкое падение энергии диссоциации от $N=8$ до $N=18$, затем при $N=18 - 50$ понижение стабилизируется и далее следует медленное снижение в пределах ~ 1 эВ. Полученные значения энергии диссоциации для кластеров с $N \geq 98$ достаточно хорошо согласуются с экспериментально измеренной энергией связи для массивного висмута 2.15 эВ [11].

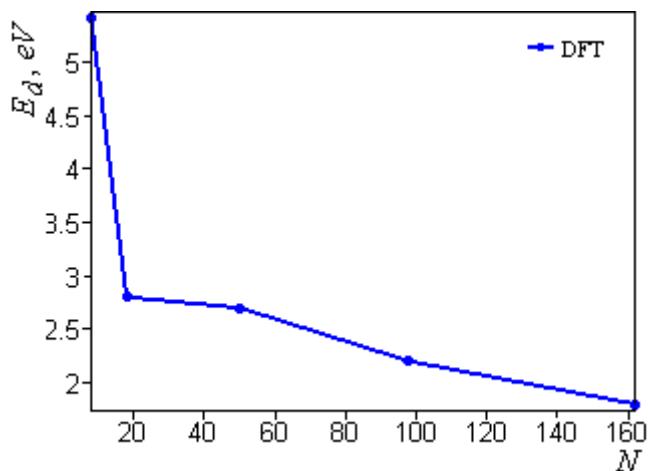


Рис. 5. Зависимость энергии диссоциации от числа атомов в кластере рассчитанная методом функционала плотности

Поверхность кластера может быть модифицирована множеством способов в соответствии с требованием тех свойств, которые желательны в приложениях. В частности, интерес представляет влияние пассивации водородом на ширину щели, в связи с чем проводилось исследование гидрированных кластеров. При расчете

кластеров Bi_NH_m за основу брались те же кластеры висмута, но с присоединенными атомами водорода. На Рисунке 6 приведена геометрическая конфигурация кластера одного из кластеров $Bi_{18}H_8$

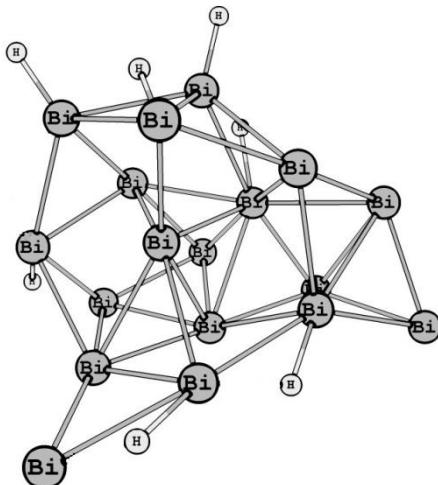


Рис. 6. Геометрическая конфигурация кластера $Bi_{18}H_8$

Рисунок 7 дает представление о ширине запрещенной зоны гидрированных кластеров Bi_NH_m ($Bi_{18}H_8$, $Bi_{50}H_{24}$, $Bi_{98}H_{40}$). Для сравнения приведена кривая для кластеров Bi_N . Как видно из графика, наличие водорода в составе кластеров приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны. Наибольшее уменьшение происходит для кластера с $N=18$. Установленное при пассивации водородом уменьшение ширины запрещенной зоны в электронном спектре кластеров обусловлено увеличением эффективной размерности кластеров.

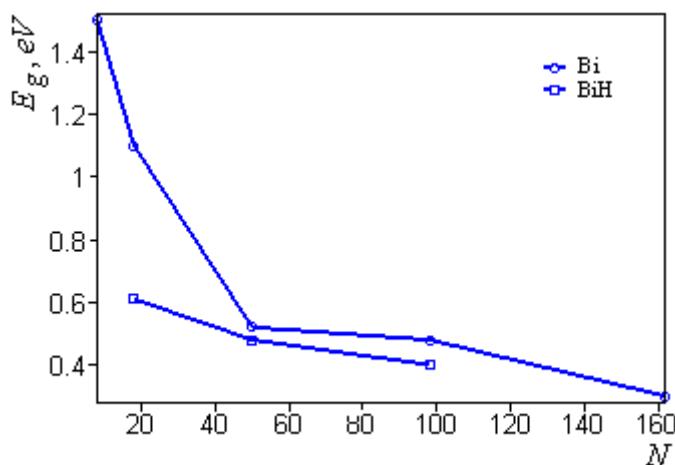


Рис. 7. Зависимость ширины энергии запрещенной зоны от числа атомов в кластере, рассчитанная методом DFT для кластера висмута и кластеров Bi_NH_m

Свойства бинарных сплавов, построенных из изовалентных атомов, могут существенно отличаться от моноатомных образований. Сплавы висмут-сурьма известны как самые эффективные ($Z=(5-6)\cdot10^{-3} K^{-1}$) термоэлектрики в области температур $T<180K$. Это делает их весьма привлекательными для низкотемпературных

термоэлектрических приложений. Отсюда понятен интерес к перестройке энергетических характеристик у кластеров висмут-сурьма.

В работе приведены данные расчета кластеров $Bi_{8-n}Sb_n$. Графические зависимости энергетического зазора от числа атомов сурьмы в кластере, полученные с помощью разных расчетных схем, представленные на Рис. 8 имеют немонотонные зависимости. Кривая, полученная полуэмпирическим методом (PM3), и кривая, рассчитанная методом HF, показывают, что малые кластеры представляют собой изоляторы. Для кластеров богатых висмутом результаты расчета запрещенной зоны, полученные методами PM3 и HF существенно различны. Со стороны сурьмы наблюдается качественная корреляция поведения кривых, в промежуточной области концентраций переходящая и в количественную.

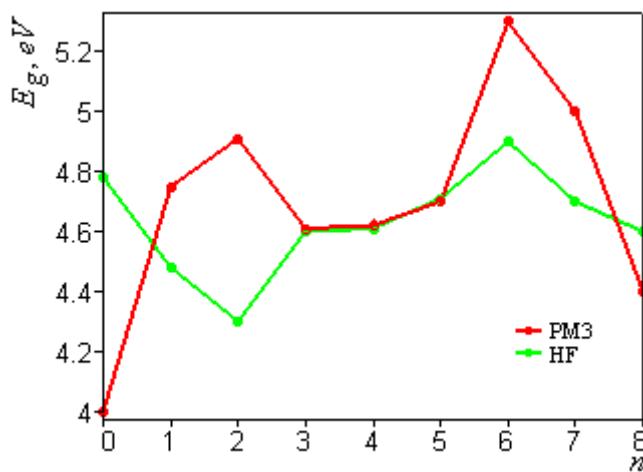


Рис. 8. Зависимость ширины энергии запрещенной зоны от числа атомов сурьмы в кластере

Соответствующие зависимости потенциалов ионизации для кластеров висмут-сурьма в зависимости от числа атомов сурьмы в кластере приведены на Рис. 9, которые также представляют немонотонные зависимости.

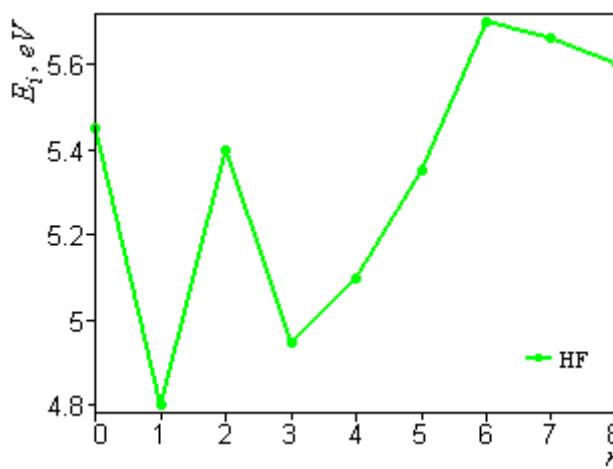


Рис. 9. Зависимость энергии ионизации от числа атомов сурьмы в кластере рассчитанная методом HF

Для структур с малым количеством атомов сурьмы изменения энергии ионизации от одного кластера к другому более значительны. Энергия ионизации, рассчитанная

методом HF, для кластеров с сурьмой в количестве $n=3\text{-}6$ монотонно возрастает и для богатых сурьмой кластеров $n=6\text{-}8$ остаются почти постоянной. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с предельными величинами: энергией ионизации атома висмута 7.3 эВ, и работой выхода для поликристалла висмута, равной 4.4 эВ и 8.6 эВ и 4.08 эВ соответственно для сурьмы [12].

Еще одной рассчитанной характеристикой структур была энергия диссоциации. Методом DFT получен следующий результат (Рис. 10). Наблюдается падение энергии диссоциации от $n=0$ до $n=7$, понижение стабилизируется и далее следует медленное снижение до ~ 1 эВ.

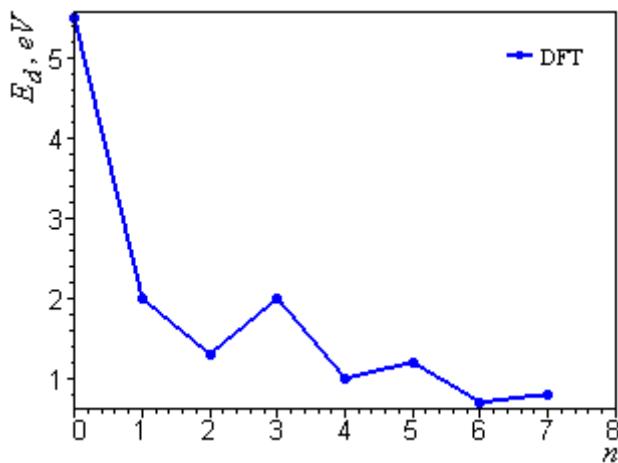


Рис. 10. Зависимость энергии диссоциации от числа атомов сурьмы в кластере, рассчитанная методом DFT

3. Заключение

В заключение следует отметить, что

- полученные с использованием квантово-химических методов оценки нулевого энергетического зазора кластеров висмута получили экспериментальное подтверждение,
- пассивация разорванных связей на поверхности кластеров атомами водорода не создает заметного влияния на их энергетические параметры,
- расчеты малых кластеров висмут-сурьма позволяют сделать благоприятный прогноз относительно управления шириной запрещенной зоны при практическом применении. Предполагается, что кластеры висмут-сурьма больших размеров, имея широкую энергетическую щель, могут быть использованы в качестве элементов при конструировании наноструктурированных термоэлектрических материалов, что подтверждают выводы работ [14,15].

Благодарности. Никакого внешнего финансирования для этого исследования получено не было.

Литература

- [1] Goldsmid HJ. Bismuth – The Thermoelectric Materials of the Future? In: *Proceedings of the XXV Int. Conf. on Thermoelectrics*. Wien, Austria; 2006. p.5-10.
- [3] Becke AD. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*. 1988;38(6): 3098-3100.
- [4] Lee C, Yang W, Parr RG. Development of the Colle- Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*. 1988;37(2): 785-789.

- [5] Stevens WJ, Krauss M, Basch H, Jasien PG. Relativistic compact effective potentials and efficient shared-exponent basis sets for the third-, fourth-, and fifth-row atoms. *Can. J. Chem.* 1992;70(2): 612-630.
- [6] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA et al. *Gaussian 03, Revision B-03*. Pittsburgh: Gaussian Inc. 2003.
- [7] Минкин ВИ, Симкин БЯ, Миняев РМ. *Теория строения молекул*. Ростов-на-Дону: «Феникс»; 1997.
- [8] Gribanov EN, Markov OI, Khripunov YV. When does bismuth become a semimetal? *Nanotechnology in Russia*. 2011;6(9-10): 593-596.
- [9] Грибанов ЕН, Марков ОИ, Хрипунов ЮВ. Расчет кластеров висмута квантово-химическими методами. *Химическая физика и мезоскопия*. 2012;14(1): 40-46.
- [10] Wang YW, Kim JS, Kim JH, Kim KS. Quantum size effects in the volume plasmon excitation of bismuth nanoparticles investigated by electron energy loss spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* 2006;88(14): 143106.
- [11] Суздалев ИП. *Нанотехнология: физико-химия кластеров, наноструктур и наноматериалов*. Москва: КомКнига; 2006.
- [12] Grigoriev IS, Meilikhov EZ. (eds.) *Handbook of Physical Quantities*. Taylor & Francis Inc.; 1996.
- [13] Степанов НФ. *Квантовая механика и квантовая химия*. Москва: Мир; 2001.
- [14] Lee S, Esfarjani K, Mendoza J, Dresselhaus MS, Chen G. Lattice thermal conductivity of Bi, Sb and Bi-Sb alloy from first principles. *Phys. Rev. B*. 2014;89(8): 85206-85215.
- [15] Shishulin AV, Fedoseev VB, Shishulina AV. Phonon Thermal Conductivity and Phase Equilibria of Fractal Bi–Sb Nanoparticles. *Technical Physics*. 2019;64(4): 512–517.

QUANTUM CHEMICAL MODELING BISMUTH-BASED CLUSTERS

E.N. Gribanov, O.I. Markov*, Yu.V. Khripunov

Orel State University, Orel, Russian Federation

*e-mail: o.i.markov@mail.ru

Abstract. The article presents the results of calculations of the structure and energy parameters of Bi_N : Bi_8 , Bi_{18} , Bi_{50} , Bi_{98} , Bi_{162} bismuth nanoclusters using quantum chemical methods. An extrapolation estimate of the number of atoms in a cluster with a zero band gap is made. The band gap width of bismuth nanoclusters passivated by Bi_NH_m hydrogen is calculated. The results of quantum chemical modeling of $Bi_{(N-n)}Sb_n$ bismuth-antimony clusters are presented

Keywords: cluster, bismuth, a transition semiconductor-semimetal, bismuth-antimony, quantum-chemical simulation, band gap width

Acknowledgements. No external funding was received for this study.

References

- [1] Goldsmid HJ. Bismuth – The Thermoelectric Materials of the Future? In: *Proceedings of the XXV Int. Conf. on Thermoelectrics*. Wien, Austria; 2006. p.5-10.
- [2] Roduner E. *Size Effects in Nanomaterials*. Moscow: Tekhnosfera; 2010. (In Russian)
- [3] Becke AD. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*. 1988;38(6): 3098-3100.
- [4] Lee C, Yang W, Parr RG. Development of the Colle- Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*. 1988;37(2): 785-789.
- [5] Stevens WJ, Krauss M, Basch H, Jasien PG. Relativistic compact effective potentials and efficient shared-exponent basis sets for the third-, fourth-, and fifth-row atoms. *Can. J. Chem.* 1992;70(2): 612-630.
- [6] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA et al. *Gaussian 03, Revision B-03*. Pittsburgh: Gaussian Inc. 2003.
- [7] Minkin VI, Simkin BY, Minyaev RM. *Theory of the Structure of Molecules*. Feniks: Rostov-on-Don; 1997. (In Russian)
- [8] Gribanov EN, Markov OI, Khripunov YV. When does bismuth become a semimetal? *Nanotechnology in Russia*. 2011;6(9-10): 593-596.
- [9] Gribanov EN, Markov OI, Khripunov YV. The calculations of bismuth clusters by quantum-chemical methods. *Chemical Physics and Mesoscopy*. 2012;14(1): 40-46. (In-Russian)
- [10] Wang YW, Kim JS, Kim JH, Kim KS. Quantum size effects in the volume plasmon excitation of bismuth nanoparticles investigated by electron energy loss spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* 2006;88(14): 143106.
- [11] Suzdalev I.P.. *Nano-technology: Physical Chemistry of Nanoclusters, Nano-structures, and Nanomaterials*. Moscow: KomKniga; 2005. (In Russian)
- [12] Grigoriev IS, Meilikhov EZ. (eds.) *Handbook of Physical Quantities*. Taylor & Francis Inc.; 1996.

- [13] Stepanov NF. *Quantum Mechanics and Quantum Chemistry*. Moscow: Mir; 2001. (In Russian)
- [14] Lee S, Esfarjani K, Mendoza J, Dresselhaus MS, Chen G. Lattice thermal conductivity of Bi, Sb and Bi-Sb alloy from first principles. *Phys. Rev. B*. 2014;89(8): 85206-85215.
- [15] Shishulin AV, Fedoseev VB, Shishulina AV. Phonon Thermal Conductivity and Phase Equilibria of Fractal Bi–Sb Nanoparticles. *Technical Physics*. 2019;64(4): 512–517.