

Эволюция электронной структуры и транспортных свойств Ca_2N при изменении размерности электридного подпространства под давлением

М. А. Мазанникова^{+*×1)}, Д. М. Коротин^{+*}, В. И. Анисимов^{+*×}, А. Р. Оганов^{*}, Д. Ю. Новоселов^{+*×}

⁺Институт физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения РАН,
620108 Екатеринбург, Россия

^{*}Сколковский институт науки и технологий, 121205 Москва, Россия

[×]Физико-технологический институт,
Уральский федеральный университет, 620002 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 7 сентября 2023 г.

После переработки 26 сентября 2023 г.

Принята к публикации 26 сентября 2023 г.

Используя метод максимально локализованных функций Ванье (MLWF) описаны меузельные квазиатомные состояния (МКС), находящиеся в центрах неядерных аттаркторов, соответствующих определенным позициям Вайкоффа между атомами кальция. Это позволило сделать вывод о том, что именно волновые функции электридной подсистемы формируют зонную структуру вблизи уровня Ферми во всех фазах Ca_2N , наблюдаемых под давлением. Используя полученный базис МЛФВ для решения квазиклассических уравнений переноса Больцмана, вычислены электронная проводимость и теплопроводность, а также коэффициент Зеебека. Показано, что экспериментально наблюдаемое, на первый взгляд контринтуитивное, увеличение электрического сопротивления под давлением в Ca_2N объясняется ростом локализации меузельных электронных состояний при $2\text{D} \rightarrow 1\text{D} \rightarrow 0\text{D}$ переходах. Кроме того, обнаружена существенная анизотропия электронных транспортных свойств 2D -фазы, а также установлено, что проводимость внутри плоскости электридных слоев обеспечивается электронами, тогда как вдоль нормали к слоям основными носителями являются дырки.

DOI: 10.31857/S1234567823210061, EDN: pqwjid

1. Введение. В последнее время в научном сообществе наблюдается заметный рост интереса к новому классу материалов, известных как неорганические электриды [1–12]. Они обладают значительным потенциалом для разработок новых перспективных материалов. Электриды относятся к уникальной категории ионных соединений, в которых избыточные электроны распределяются внутри пустот кристаллической решетки, играя роль анионов [13]. Наличие в электридах электронов, слабо связанных с атомами решетки, приводит к появлению особенностей электронной структуры, которые обуславливают их уникальные физические и химические свойства. Эти свойства включают высокую подвижность электронов, чрезвычайно низкую работу выхода, способность выступать в роли эффективных доноров электронов, а также окислительную и каталитическую активность [7, 14]. Упомянутые особенности электронной структуры делают электриды весьма при-

влекательными для широкого спектра применений, включая их использование в качестве катализаторов [15], материалов для электродов аккумуляторов [16], сверхпроводников [17], и новых магнитных материалов [18].

Одним из таких соединений является слоистый электрид $[\text{Ca}_2\text{N}]^+ \cdot e^-$, характеризующийся наличием анионных электронов, заключенных в двумерной области между двумя слоями Ca-N [19]. Исследования [19] показывают, что этот материал под воздействием внешнего давления претерпевает последовательность структурных фазовых переходов, начиная с фазы $R\bar{3}m$, затем переходя в фазу $Fd\bar{3}m$, далее в фазу $I\bar{4}2d$, и, наконец, в фазу Cc . Эти переходы сопровождаются постепенным уменьшением размерности электридного подпространства $2\text{D} \rightarrow 1\text{D} \rightarrow 0\text{D}$. В то же время, экспериментальные измерения электрического сопротивления [19] обнаруживают переход из металлической фазы в полупроводниковую фазу с ростом давления. Ранее было показано [12, 20], что локализация меузельных электронных состояний

¹⁾e-mail: mazannikova@imp.uran.ru

играет важную роль в формировании электронной структуры электридов, в особенности вблизи уровня Ферми. Следовательно, любые изменения степени локализации могут вызвать существенные изменения транспортных свойств таких материалов. Целью данной работы является теоретическое исследование роли межузельных электронных состояний в формировании транспортных свойств Ca_2N , таких как электронная проводимость, теплопроводность и коэффициент Зеебека, а также их эволюции с изменением размерности электридного подпространства. В настоящей работе для описания подпространства электридных состояний предлагается использовать базис максимально локализованных функций Ванье (МЛФВ) [21], центрированных в позициях Вайкоффа, соответствующих неядерным аттракторам. Далее полученный базис используется для решения полуклассических уравнений переноса Больцмана [22].

2. Вычислительные методы. Расчеты электронной структуры проводились с использованием метода теории функционала плотности (ТФП) в рамках обобщенного градиентного приближения и функционала PBE [23], реализованного в пакете Quantum ESPRESSO [24]. Исходные данные о кристаллической структуре Ca_2N были взяты из [19]. Интегрирование в обратном пространстве проводилось на регулярной сетке k -точек размером $16 \times 16 \times 16$ в неприводимой части зоны Бриллюэна. Базис МЛФВ был построен с использованием пакета Wannier90 [25]. Электронные транспортные свойства рассчитывались путем решения полуклассических уравнений переноса Больцмана в приближении постоянного времени релаксации с использованием кода BoltzWann [22], встроенного в пакет Wannier90 [25]. Заряды Бейдера [26] рассчитывались с помощью программы Critic2 [27].

3. Результаты и обсуждение.

3.1. Волновые функции межузельных состояний.

При нормальных условиях избыточные анионные электроны в Ca_2N образуют двумерные электронные слои в плоскости xy кристаллической структуры $R\bar{3}m$ [19]. Зонная структура в окрестности уровня Ферми состоит из 4 гибридизированных энергетических зон, включая три p -N зоны и одну зону, соответствующую межузельному электронному состоянию (см. рис. 1). Таким образом, в базис состояний, лежащих вблизи Ферми, входят 4 МЛФВ. Первая МЛФВ, соответствующая электридному состоянию, центрирована в позициях Вайкоффа $3b$ и имеет s -подобную орбитальную симметрию. Вклад первой МЛФВ в зонную структуру показан на рис. 1а светло-фиолетовым цветом. Как видно, межузель-

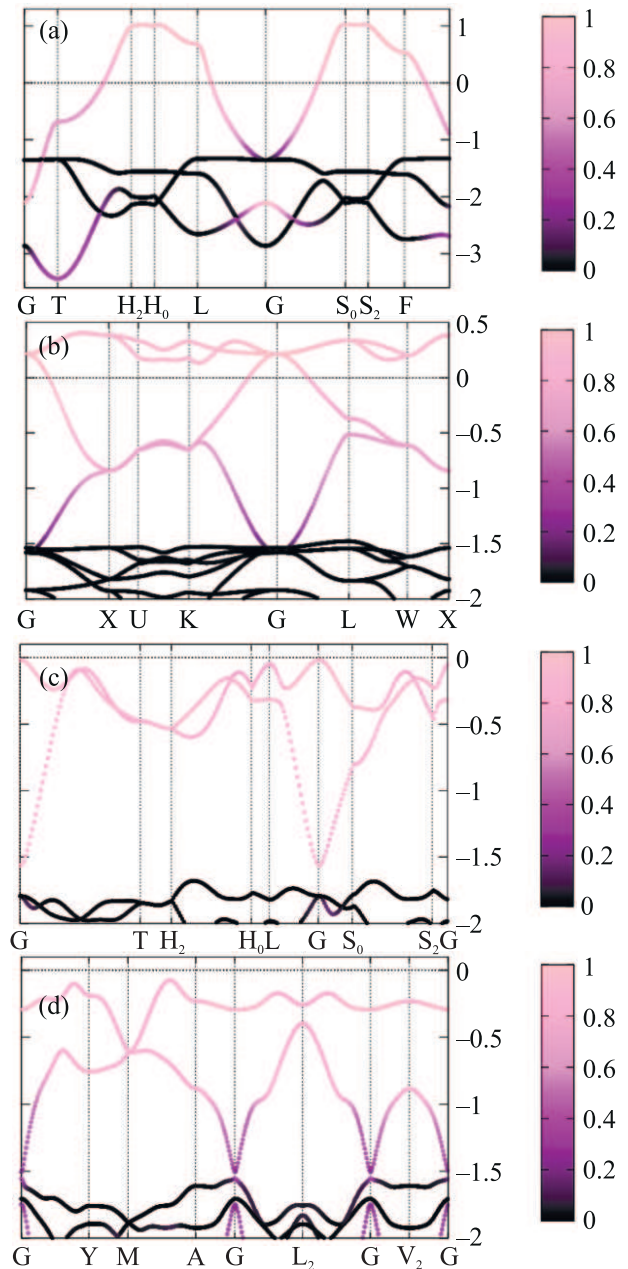


Рис. 1. (Цветной онлайн) Зонная структура Ca_2N относительно уровня Ферми (E_F) для: (a) – $R\bar{3}m$; (b) – $Fd\bar{3}m$; (c) – $I\bar{4}2d$; (d) – Cc структур (сплошные черные кривые) и МЛФВ с цветными проекциями компонент межузельных МЛФВ

ные электроны в основном занимают частично заполненную зону, пересекающую уровень Ферми и обеспечивающую металличность этой фазы. Ширина электридной зоны в этом случае составляет около 2 эВ. Остальные три МЛФВ описывают три полностью заполненные энергетические зоны в интервале $[-3, 5; -1, 2]$ эВ. Они имеют p -орбитальную симметрию и центрированы на атомах азота. Из рисунка 1а

видно, что единственная энергетическая зона, пересекающая уровень Ферми, преимущественно образована межузельными электронными состояниями, что наглядно подтверждает предположение о том, что именно избыточные анионные электроны ответственны за транспортные свойства этого материала в двумерной фазе.

Как показано в [19], увеличение давления примерно до 12.7 ГПа приводит к переходу из фазы $R\bar{3}m$ в фазу $Fd\bar{3}m$. Этот переход сопровождается уменьшением размерности электридного подпространства с 2D до 1D. Базис МЛФВ структуры $Fd\bar{3}m$ включает 16 состояний, 4 из которых соответствуют анионным электронным состояниям, расположенным в 16с позициях Вайкоффа. Остальные 12 представляют собой полностью занятые p -состояния четырех атомов азота. Вклад первых четырех МЛФВ в зонную структуру показан на рис. 1b. Как видно из этого рисунка, основной вклад в четыре энергетических зоны, лежащие вблизи уровня Ферми и пересекающие его, вносят межузельные электронные состояния. Общая ширина электридной зоны для 1D-случая близка к ширине в 2D-фазе и составляет около 2 эВ. Однако в этом случае в спектре межузельных состояний образуются две подзоны с различной дисперсией: одна частично заполненная имеет ширину около 1.7 эВ, а вторая – полностью пустая шириной менее 0.5 эВ. Такая дисперсия свидетельствует об увеличении степени локализации межузельных состояний при 2D–1D переходе. Кроме того, можно заключить, что как и в 2D случае, транспортные свойства в 1D фазе также определяются межузельными электронами.

Дальнейшее увеличение давления вызывает следующий переход в фазу $I\bar{4}2d$ примерно при 20.5 ГПа [19]. В этой фазе подпространство межузельных электронов имеет нулевую размерность. Другой переход, также в 0D-электридную фазу с симметрией C_6 происходит при 37.5 ГПа [19]. Для получения базиса МЛФВ для фаз $I\bar{4}2d$ и C_6 было спроектировано 14 состояний; первые два соответствуют состояниям электрида, а остальные 12 связаны с полностью заполненными p -состояниями четырех атомов N. Для структуры $I\bar{4}2d$ первые две функции Ванье были центрированы в позициях Вайкоффа 4b. Для кристаллической структуры с симметрией C_6 первые два состояния были центрированы в позициях (0.500, 0.750, 0.125), (0.000, 0.125, 0.750). Вклад межузельных МЛФВ в зонную структуру фаз $I\bar{4}2d$ и C_6 показан на рис. 1c и 1d соответственно. Обе 0D-фазы имеют энергетическую щель, а их межузельные состояния полностью

заполнены, и образуют потолок валентной зоны. В обоих случаях дисперсия двух электридных зон заметно различается. При этом верхняя зона – достаточно плоская и имеет ширину всего около 0.5 эВ, что указывает на сильную локализацию соответствующих электронных состояний.

Таким образом, во всех рассмотренных фазах Ca_2N основной вклад в зонную структуру вблизи уровня Ферми вносят межузельные электронные состояния. Изменение дисперсии энергетических зон и уменьшение размерности электридного подпространства свидетельствуют об увеличении степени локализации этих состояний при фазовых переходах. Эти наблюдения позволяют предположить, что характер наблюдаемого в эксперименте необычного поведения сопротивления, возрастающего с ростом давления, полностью определяется свойствами электридной электронной подсистемы Ca_2N .

3.2. Пространственное распределение ФЛЭ и МЛФВ. Для описания топологии пространственного распределения межузельной зарядовой плотности и степени локализации анионных электронов в различных фазах Ca_2N мы рассчитали функцию локализации электронов (ФЛЭ) [28] и заряд Бейдера. Поиск неядерных аттракторов в бассейнах Бейдера позволил определить позиции Вайкоффа для межузельных центров локализации. На рисунке 2 (верхняя панель) показаны изоповерхности ФЛЭ для структур с $R\bar{3}$, $Fd\bar{3}m$, $I\bar{4}2d$, C_6 симметрией со значениями коэффициента изоповерхности 0.55, 0.7, 0.8 и 0.8 соответственно.

В кристаллической структуре $R\bar{3}m$ анионные электроны образуют двумерный слой электронного газа, ограниченный атомами кальция. Расчеты заряда Бейдера показывают наличие максимума неядерной зарядовой плотности в том же положении, что и максимально локализованная функция Ванье электрида (МЛФВ). МЛФВ, соответствующие электридным электронным состояниям, изображены на нижней панели рис. 2. Однако интегральный заряд внутри этого бассейна Бейдера чрезвычайно низок, менее 0.01 электрона. Это наблюдение объясняется высокой степенью делокализации электронов, присущей этой структурной конфигурации.

В кристаллической структуре $Fd\bar{3}m$ анионные электроны образуют непрерывную одномерную зарядовую сеть, как это видно из представления изоповерхности ФЛЭ (рис. 2, верхняя панель). Изоповерхность суммы четырех получившихся электридных МЛФВ показана на нижней панели рис. 2. Рассчитанный заряд Бейдера составляет 1.5 электрона (0.375 на одну формульную единицу), что значительно

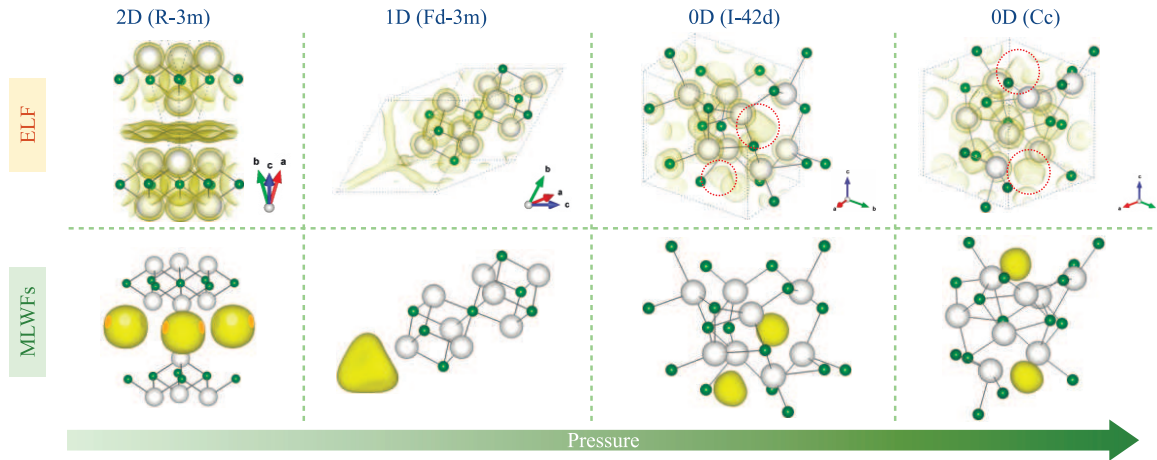


Рис. 2. (Цветной онлайн) Эволюция изоповерхности функции локализации электронов (верхняя панель) и МЛФВ (нижняя панель) Ca_2N под давлением. Коэффициенты изоповерхности ФЛЭ для структур $R\bar{3}m$, $Fd\bar{3}m$, $I42d$, Cc равны 0.55, 0.7, 0.8 и 0.8, соответственно. Белые и зеленые сферы обозначают атомы Ca и N

но превышает значение, наблюдаемое в фазе $R\bar{3}m$. Этот результат означает заметное повышение уровня локализации межузельного состояния в 1D фазе по сравнению с 2D фазой.

Изоповерхность распределения функции локализации электронов (2) указывает на то, что структуры, обладающие симметрией $I42d$ и Cc , имеют нулевую размерность (0D) межузельной области зарядовой плотности. Пространственное расположение максимально локализованных функций Ванье (МЛФВ) в этих структурах имеет сходство с изоповерхностями ФЛЭ. Рассчитанные заряды бассейнов Бейдера для структур $I42d$ и Cc составляют 1.5 (0.374 на формульную единицу) и 1.3 (0.325 на формульную единицу) электронов соответственно.

Таким образом, анализ изменений изоповерхности ФЛЭ, а также формы и пространственного распределения МЛФВ подтверждает, что вызванные давлением структурные переходы в Ca_2N сопровождаются постепенным уменьшением размерности подпространства, занимаемого анионными электронами, состояния которого могут быть эффективно описаны через МЛФВ, центрированные в соответствующих межузельных кристаллической решетки.

3.3. Электрическая проводимость. Затем, для определения транспортных свойств Ca_2N в каждой фазе, мы использовали полученные наборы базисов МЛФВ, соответствующие электродным состояниям, для решения полуклассических уравнений Больцмана. Графики, иллюстрирующие зависимость электропроводности, деленной на время релаксации, от химического потенциала для $R\bar{3}m$, $Fd\bar{3}m$, $I42d$ и Cc структур при трех постоянных температурах (100, 200 и 300 К) изображены на рис. 3. Как видно из это-

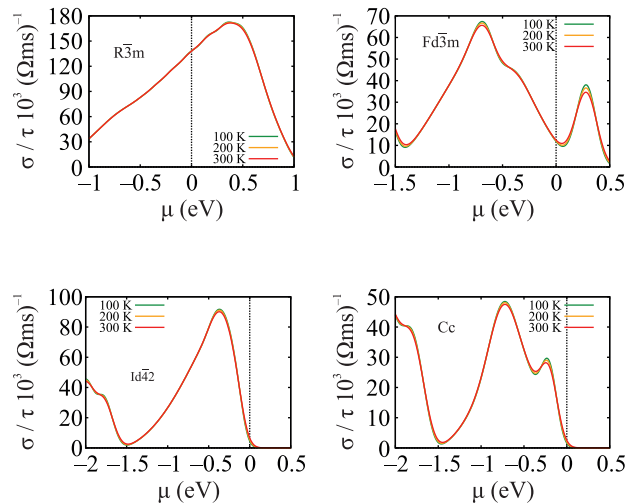


Рис. 3. (Цветной онлайн) Электропроводность относительно времени релаксации в зависимости от химического потенциала при трех постоянных температурах 100, 200 и 300 К для $R\bar{3}m$, $Fd\bar{3}m$, $I42d$, Cc структур

го рисунка, среди рассмотренных структур электропроводность на уровне Ферми является наибольшей для фазы $R\bar{3}m$. Она увеличивается при электронном легировании и имеет пик около химического потенциала примерно 0.4 эВ, связанного с максимальной электронной емкостью электродного слоя. Как и ожидалось, легирование дырками приводит к уменьшению электропроводности, что объясняется уменьшением концентрации носителей заряда внутри межузельных слоев. Переход от 2D к 1D фазе сопровождается снижением электропроводности в несколько раз. Однако легирование электронами в 1D фазе может привести к примерно трехкратному увеличе-

нию проводимости, поскольку эта фаза демонстрирует пик в области электронного легирования, связанный с наличием дополнительной электронной емкости внутри электридных цепочек 1D-канала. В нульмерных фазах, в силу того что расчеты предсказывают энергетическую щель и межузельные состояния являются полностью заполненными, полученное решение соответствует изолятору. Таким образом, расчет электропроводности на основе межузельной волновой функции указывает на снижение электропроводности, в соответствии с экспериментальными наблюдениями [19].

Уменьшение проводимости с увеличением внешнего давления является нетипичным поведением для металлов, за исключением некоторых щелочных металлов (Li, K и Na) [29–32]. Природа этого необычного явления заключается в особенностях электронных состояний вблизи уровня Ферми. В электридах эти состояния соответствуют электронам, слабо связанным с атомами и находящимся в периодических кристаллических пустотах. Увеличение давления приводит к сжатию пространственной области, в которой они заключены, что вызывает усиление локализации. Это также приводит к увеличению кулоновского отталкивания между избыточными электронами. Особенно ярко этот эффект проявляется при переходе 1D-0D от связанной топологии зарядовой плотности к несвязной, что сопровождается резким скачком сопротивления и открытием энергетической щели.

Также из рис. 3 видно, что изменение температуры не оказывает существенного влияния на электропроводность. Это противоречит экспериментальным наблюдениям [19], которые указывают на значительную температурную зависимость сопротивления, особенно в двумерной и нульмерной фазах. Расхождение можно объяснить тем, что использованный в работе метод расчета не учитывает температурные эффекты колебаний атомов в кристаллической решетке.

Электронная проводимость 2D-структуры с симметрией $R\bar{3}m$ демонстрирует высокую направленную анизотропию (рис. 4, верхняя панель). Плоскостная составляющая σ на порядок превышает внеплоскостную проводимость при 300 К. Такое поведение является следствием значительной анизотропии двумерной электридной подсистемы, определяющей дисперсию энергетических состояний электронов непосредственно на уровне Ферми и в его окрестности.

3.4. Коэффициент Зеебека. Коэффициент Зеебека может быть положительным или отрицательным, его знак указывает тип основных носителей заряда: $+S$ соответствует материалам p -типа с положи-

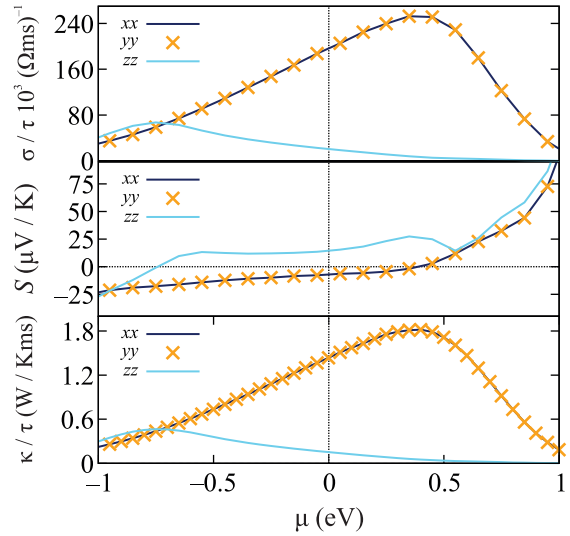


Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимость электропроводности, деленной на время релаксации, коэффициента Зеебека и электронной теплопроводности от химического потенциала при 300 К для структуры $R\bar{3}m$

тельными носителями заряда (дырки), материалам n -типа соответствует $-S$. [33].

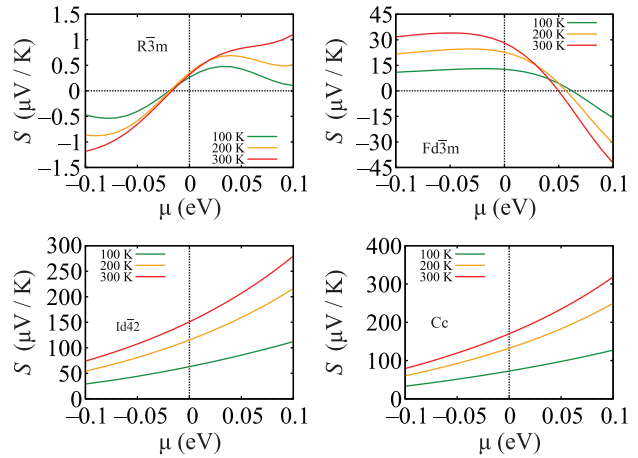


Рис. 5. (Цветной онлайн) Коэффициент Зеебека как функция химического потенциала при трех постоянных температурах 100, 200 и 300 К для $R\bar{3}m$, $Fd\bar{3}m$, $I4d2$, Cc структур

Зависимости коэффициента Зеебека от химического потенциала для структур $R\bar{3}m$, $Fd\bar{3}m$, $I4d2$ и Cc при трех различных температурах (100, 200 и 300 К) показаны на рис. 5. Из этого рисунка видно, что коэффициент Зеебека при E_F положителен для всех фаз, что указывает на то, что дырки являются основными носителями заряда. При этом наблюдается увеличение коэффициента Зеебека при переходе из металлического состояния в полупроводниковое,

что является характерным поведением для случая уменьшения концентрации носителей заряда [34]. В структуре $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, за счет небольшого электронного легирования, возможно изменение типа основных носителей заряда с дырок на электроны, что также приведет к увеличению электропроводности.

В 2D-фазе Ca_2N , как и в случае электропроводности, коэффициент Зеебека имеет отчетливую анизотропию. Зависимость компонент S_{xx} , S_{yy} , S_{zz} коэффициента Зеебека от химического потенциала для структуры $\text{R}\bar{3}\text{m}$ представлена на рис. 4 (средняя панель). Значения коэффициента Зеебека в плоскости xy отрицательны, что указывает на то, что электроны являются основными носителями заряда внутри электродных слоев. И наоборот, в направлении нормали к этим слоям дырки служат основными носителями заряда.

3.5. Электронная теплопроводность. Лучшими термоэлектриками являются материалы, обладающие низкой теплопроводностью. Теплопроводность обычно состоит из двух компонент: электронной (k_e), в которой электроны и дырки отвечают за перенос тепла, и фоновой (k_l). Следует подчеркнуть, что код BoltzWann позволяет рассчитывать только электронную часть k_e . На рисунке 6 представлена элек-

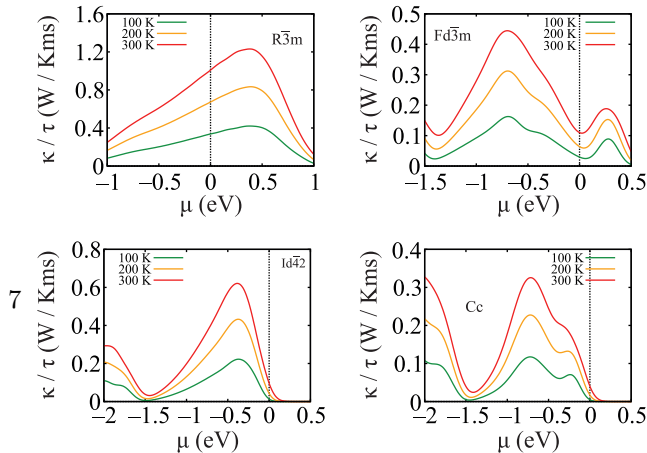


Рис. 6. (Цветной онлайн) Зависимость электронной теплопроводности, деленной на время релаксации, от химического потенциала при температурах 100, 200 и 300 К для $\text{R}\bar{3}\text{m}$, $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, $\text{I}\bar{4}2\text{d}$ и Cc структур

тронная теплопроводность исследуемых структур в зависимости от химического потенциала для трех постоянных температур (100, 200 и 300 К).

У 2D-структуры теплопроводность заметно выше, чем у остальных, кроме того она имеет сильную температурную зависимость. Такое поведение объясняется наличием в плоскости xy связанной области

(рис. 4) почти свободных электронов, которые играют роль среды для переноса тепловой энергии. Для 1D структуры картина аналогична, но теплопроводность для нее заметно ниже. Прямо противоположная зависимость наблюдается для 0D фаз, где теплопроводность ниже и зависимость от температуры не столь выражена. Анизотропия теплопроводности для 2D-структуры возникает по той же причине, что и анизотропия электропроводности. В фазах $\text{I}\bar{4}2\text{d}$ и Cc электронная подсистема не дает вклада в теплопроводность при электронном легировании, поскольку обе фазы имеют энергетическую щель. Поэтому электронная теплопроводность Ca_2N , как и электропроводность, демонстрируют заметную тенденцию к резкому снижению с ростом давления.

4. Заключение. В работе исследовался вклад междузельных электронных состояний в электронную структуру и транспортные свойства Ca_2N в его 2D, 1D и 0D электродных фазах, возникающих при приложении внешнего давления. Путем анализа функции локализации электронов, определены позиции Вайкоффа междузельных квазиатомов. Для каждой фазы применялся подход, заключающийся в построении базиса максимально локализованных функций Ванье, центрированных в точках неядерных аттракторов. Это позволило строго идентифицировать вклады электродных состояний в зонную структуру Ca_2N , что привело к выводу об их ключевой роли в формировании транспортных свойств всех фаз Ca_2N , индуцированных давлением. Мы показали, что увеличение электрического сопротивления под давлением, наблюдаемое экспериментально [19], вызвано ростом локализации междузельных электронных состояний, которое происходит при уменьшении размерности $2\text{D} \rightarrow 1\text{D} \rightarrow 0\text{D}$ области пространства электродной подсистемы. Во всех фазах Ca_2N наблюдается положительный коэффициент Зеебека, что означает, что дырки являются основными носителями заряда. Однако для 2D-фазы обнаружено, что компоненты коэффициента Зеебека в плоскости электродных слоев отрицательны, что указывает на то, что проводимость внутри плоскости обеспечивается электронами, тогда как вдоль нормали к слоям основными носителями являются дырки. Установлено, что уменьшение размерности электродного подпространства также приводит к уменьшению электронной теплопроводности, а переход к 0D-фазе вызывает ее резкое падение. Таким образом, наши результаты показывают, что транспортные свойства электрида Ca_2N определяются электронными состояниями, описываемыми междузельными волновыми функциями.

Этапы исследования ТФП и МЛФВ выполнены при поддержке Российского научного фонда (проект # 19-72-30043). Результаты решения уравнений переноса Больцмана были получены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ по теме “Электрон” # 122021000039-4, которое выполнялось в рамках молодежного проекта ИФМ УрО РАН # 22-7.

1. P. P. Edwards, *Science* **333**, 49 (2011).
2. Q. Zhu, T. Frolov, and K. Choudhary, *Matter* **1**, 1293 (2019).
3. D. Y. Novoselov, D. M. Korotin, A. O. Shorikov, A. R. Oganov, V. I. Anisimov, *JETP Lett.* **109**, 387 (2019).
4. D. Y. Novoselov, D. M. Korotin, A. O. Shorikov, A. R. Oganov, and V. I. Anisimov, *J. Phys.: Condens. Matter* **32**, 445501 (2020).
5. D. Y. Novoselov, D. M. Korotin, A. O. Shorikov, V. I. Anisimov, and A. R. Oganov, *J. Phys. Chem. C* **125**, 15724 (2021).
6. D. Y. Novoselov, V. I. Anisimov, and A. R. Oganov, *Phys. Rev. B* **103**, 235126 (2021).
7. H. Hosono and M. Kitano, *Chem. Rev.* **121**, 3121 (2021).
8. Z. Wan, W. Xu, T. Yang, and R. Zhang, *Phys. Rev. B* **106**, L060506 (2022).
9. S. Liu, C. Wang, H. Jeon, Y. Jia, and J. H. Cho, *Phys. Rev. B* **105**, L220401 (2022).
10. Z. Liu, Q. Zhuang, F. Tian, D. Duan, H. Song, Z. Zhang, and T. Cui, *Phys. Rev. Lett.* **127**, 157002 (2021).
11. A. Fujimori, *Nat. Mater.* **21**, 1217 (2022).
12. M. A. Mazannikova, D. M. Korotin, A. O. Shorikov, V. I. Anisimov, and D. Y. Novoselov, *J. Phys. Chem. C* **127**, 8714 (2023).
13. K. Lee, S. W. Kim, Y. Toda, S. Matsuishi, and H. Hosono, *Nature* **494**, 336 (2013).
14. X. Zhang and G. Yang, *Phys. Chem. Lett.* **11**, 3841 (2020).
15. J. Li, S. Inagi, T. Fuchigami, H. Hosono, and S. Ito, *Electrochem. Commun.* **44**, 45 (2014).
16. T. Kocabas, A. Ozden, I. Demiroglu, D. Çakır, and C. Sevik, *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 4267 (2018).
17. B. Sa, R. Xiong, C. Wen, Y. L. Li, P. Lin, Q. Lin, and Z. Sun, *J. Phys. Chem. C* **124**, 7683 (2020).
18. D. Liu and D. Tomanek, *Nano Lett.* **19**, 1359 (2019).
19. H. Tang, B. Wan, B. Gao, Muraba et al. (Collaboration), *Adv. Sci.* **5**, 1800666 (2018).
20. D. Y. Novoselov, M. A. Mazannikova, D. M. Korotin, A. O. Shorikov, M. A. Korotin, V. I. Anisimov, and A. R. Oganov, *J. Phys. Chem. Lett.* **13**, 7155 (2022).
21. I. Souza, N. Marzari, and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **65**, 035109 (2001).
22. G. Pizzi, D. Volja, B. Kozinsky, M. Fornari, and N. Marzari, *Comput. Phys. Commun.* **185**, 422 (2014).
23. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett. B* **77**, 3865 (1996).
24. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al. (Collaboration), *Phys. Condens. Matter.* **21**, 395502 (2009).
25. A. A. Mostofi, J. R. Yates, G. Pizzi, Y.-S. Lee, I. Souza, D. Vanderbilt, and N. Marzari, *Comput. Phys. Commun.* **185**, 2309 (2014).
26. R. F. Bader, *Chem. Rev.* **91**, 893 (1991).
27. A. Otero-de-la-Roza, E. R. Johnson, and V. Luaña, *Comp. Phys. Comm.* **185**, 1007 (2014).
28. A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, and T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 1808 (1997).
29. Y. Ma, M. Eremets, A. R. Oganov, Y. Xie, I. Trojan, S. Medvedev, and V. Prakapenka, *Nature* **458**, 182 (2009).
30. T. Matsuoka and K. Shimizu, *Nature* **458**, 186 (2009).
31. T. Yabuuchi, Y. Nakamoto, K. Shimizu, and T. Kikegawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 2391 (2005).
32. N. W. Ashcroft, *Nature* **458**, 158 (2009).
33. S. Kasap, *Thermoelectric effects in metals: thermocouples*, Department of Electrical Engineering University of Saskatchewan, Canada (2001).
34. D. M. Rowe, *CRC handbook of thermoelectrics: macro to nano*, RC, Boca Raton, FL. (2006).