

03,19

# Линейный коэффициент теплового расширения и температура Дебая PbTe при высоких температурах

© М.К. Шаров

Воронежский государственный университет,  
Воронеж, Россия

E-mail: sharov-mk@mail.ru

Поступила в Редакцию 1 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 6 апреля 2022 г.

Принята к публикации 11 апреля 2022 г.

С помощью рентгеновской дифрактометрии исследован линейный коэффициент теплового расширения и температура Дебая PbTe в области высоких температур. Исследования проведены на образцах двух типов: монокристалле и порошке PbTe, синтезированных отдельно. Оба типа образцов показали довольно близкие результаты во всех измерениях.

Установлено, что в температурном интервале 293–773 К линейный коэффициент теплового расширения PbTe не зависит от температуры, и равен для порошка:  $\alpha = 20.1 \cdot 10^{-6} \pm 0.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , а для монокристалла:  $\alpha = 19.7 \cdot 10^{-6} \pm 0.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Температура Дебая, измеренная в температурном интервале 293–573 К, оказалась равной  $105 \pm 3 \text{ K}$ .

**Ключевые слова:** теллурид свинца, линейный коэффициент теплового расширения, температура Дебая.

DOI: 10.21883/FTT.2022.07.52561.073

## 1. Введение

Несмотря на то, что линейный коэффициент теплового расширения ( $\alpha$ ) и температура Дебая ( $\Theta_D$ ) относятся к важнейшим характеристикам твердого тела, в настоящее время их значения не являются однозначно определенными для PbTe. Первые исследования теплового расширения PbTe относятся к середине XX века [1,2], и продолжаются в XXI веке [3–8]. Большинство известных литературных данных измерены в области низких температур.

Информация о величине линейного коэффициента теплового расширения PbTe при высоких температурах имеет важное прикладное значение при создании термоэлектрических элементов для сопряжения рабочего и коммутационного материалов. Для предотвращения нарушения контакта при изменении температуры в процессе эксплуатации термоэлемента, необходимо, чтобы рабочий и коммутационный материалы имели близкие величины линейного коэффициента теплового расширения.

Верхний предел рабочих температур термоэлектрических генераторов на основе PbTe достигает  $500^\circ\text{C}$ . При более высоких температурах PbTe проявляет значительную летучесть, что приводит к быстрой деградации приборов. Знание величины  $\alpha$  при рабочих температурах позволит научно-обоснованно подбирать коммутационные материалы при конструировании термоэлектрических элементов на основе PbTe.

В связи с вышесказанным, первой задачей настоящей работы является определение линейного коэффициента теплового расширения PbTe при температурах от 293 К до 773 К.

Как показывает анализ литературы, начиная с середины прошлого века [9–12] и по настоящее время [13–22], в Мире продолжают активные исследования температуры Дебая PbTe, однако, величины, полученные различными методами и авторами, оказываются существенно различающимися между собой.

В связи с этим, второй задачей настоящей работы является определение температуры Дебая PbTe.

## 2. Методы получения и исследования образцов

Все измерения проводились на двух типах образцов PbTe: монокристалле и порошковом препарате, которые синтезировались отдельно.

Синтез и выращивание монокристаллов PbTe проводились в вакуированных до  $10^{-3}$  Па кварцевых ампулах из элементарных компонентов чистотой 99.999% (материалы корпорации Sigma-Aldrich). Поверхность свинца предварительно подвергалась очистке от оксидов травлением в растворе уксусной кислоты.

Исходные компоненты сплавлялись при температуре 1373 К в течение 3 h, а затем кристаллы PbTe выращивали методом направленной кристаллизации в вертикальной двузонной печи. Направление роста кристаллов совпадало с кристаллографическим направлением [100]. Контроль элементного состава осуществлялся методом локального рентгеноспектрального микроанализа с помощью приставки INCAx-sight для сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6380LV. Все синтезированные образцы имели состав близкий к стехиометрическому, в пределах узкой области гомогенности PbTe.

Полученные образцы распиливали на шайбы перпендикулярно оси роста. Для удаления нарушенных поверхностных слоев, шайбы подвергали механической, а затем химической полировке в перекисно-аммиачном растворе.

Порошковый препарат РbТе был синтезирован в отдельной ампуле из тех же исходных материалов и тем же методом, что и монокристалл, но без стадии направленной кристаллизации. Далее из полученного слитка РbТе приготавливался тонкодисперсный порошок. Для приготовления порошка, синтезированный слиток РbТе измельчали в корундовой ступке под слоем обезвоженного этилового спирта, что, в значительной мере, препятствует окислению частиц порошка. Затем избыточный слой спирта сливали, а полученную суспензию немедленно помещали в кювету и откачивали в вакуумной камере дифрактометра. При этом остатки спирта быстро испарялись. Такой способ приготовления порошкового препарата РbТе препятствует как окислению, так и возможной преимущественной ориентации частиц.

Исследования линейного коэффициента теплового расширения и температуры Дебая РbТе проводились с помощью рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA в вакуумной камере, откаченной до остаточного давления  $10^{-3}$  Па, снабженной нагревателем. В дифрактометре применялось фильтрованное  $\text{Cu K}\alpha$ -излучение с фокусировкой по Бреггу–Брентано. Измерения проводились с шагом  $0.02^\circ$  по  $2\vartheta$ .

Скорость нагрева образцов составляла около  $0.04$  К/с. Перед началом снятия каждой дифрактограммы, образцы выдерживались 30 min при заданной постоянной температуре.

Для нахождения  $\alpha$  проводилось измерение периода кубической кристаллической решетки в некотором интервале температур

$$\alpha = \frac{a_T - a_{293}}{a_{293}(T - 293)}, \quad (1)$$

где  $a_{293}$  и  $a_T$  — период решетки РbТе при „опорной“ температуре (293 К) и некоторой температуре  $T$ , соответственно.

Для расчета периода решетки порошкового препарата РbТе, с целью повышения точности, использовалась экстраполяционная функция Нельсона–Райли, применяемая к полному набору всех рефлексов дифрактограммы [23]. Для расчета периода решетки монокристалла был взят рефлекс (600). Учитывалась поправка на расширение держателя образца при нагревании для данного дифрактометра.

Для нахождения температуры Дебая применялась методика, описанная в [23], основанная на анализе фактора Дебая–Уоллера. Необходимо провести измерения интегральных интенсивностей  $I_1$  и  $I_2$  одного рефлекса ( $hkl$ )

при двух температурах  $T_1$  и  $T_2$ , в одинаковых геометрических условиях. При этом выполняется уравнение

$$\ln(I_1/I_2) = \frac{12h^2}{km\Theta} \left[ \frac{\Phi(\Theta/T_2)}{\Theta/T_2} - \frac{\Phi(\Theta/T_1)}{\Theta/T_1} \right] \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2}, \quad (2)$$

где  $\Phi(\Theta/T)$  — функция Дебая;  $h$  — постоянная Планка;  $k$  — постоянная Больцмана;  $m$  — среднеатомная масса;  $\vartheta$  — угол дифракции;  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения.

Для кубических кристаллов:  $\sin^2 \vartheta/\lambda^2 = \sum h_i^2/4a^2$ , где  $\sum h_i^2$  — сумма квадратов индексов Миллера,  $a$  — период решетки.

Тогда уравнение (2) примет вид

$$\ln(I_1/I_2) = \varphi(T_1, T_2, \Theta) \cdot \sum h_i^2, \quad (3)$$

где

$$\varphi(T_1, T_2, \Theta) = \frac{3h^2}{a^2km\Theta} \left[ \frac{\Phi(\Theta/T_2)}{\Theta/T_2} - \frac{\Phi(\Theta/T_1)}{\Theta/T_1} \right]. \quad (4)$$

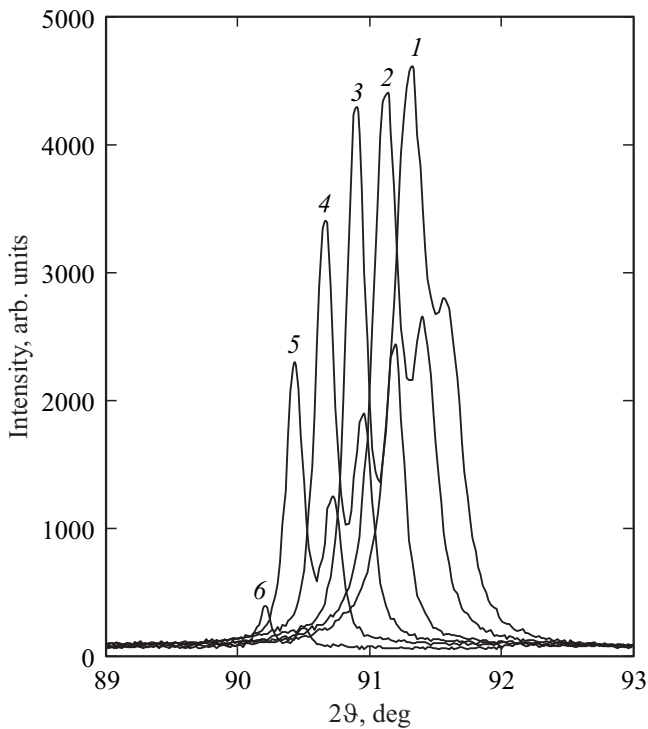
Уравнение (3) при фиксированных температурах  $T_1$  и  $T_2$  является линейной функцией в координатах  $\ln(I_1/I_2) - \sum h_i^2$ , проходящей через начало координат. Для порошкового образца РbТе, определение температуры Дебая проводилось на основании измерения интенсивностей всех рефлексов дифрактограммы. По тангенсу угла наклона экспериментальной зависимости, аппроксимированной линейной регрессией в соответствии с уравнением (3), находилась величина  $\varphi(T_1, T_2, \Theta)$ . Далее для температур  $T_1$  и  $T_2$  рассчитывалась зависимость  $\varphi(T_1, T_2, \Theta)$  от  $\Theta$ , по которой определялась температура Дебая.

В случае монокристалла РbТе для нахождения температуры Дебая использовался только один рефлекс (600), интенсивность которого измерялась при различных температурах. Выбор этого рефлекса обусловлен тем, что по мере уменьшения межплоскостных расстояний, влияние температуры на интенсивность рефлексов усиливается. Поэтому в качестве анализируемого рефлекса монокристалла был выбран рефлекс (600), поскольку он соответствует малому межплоскостному расстоянию, но обладает достаточно высокой интенсивностью.

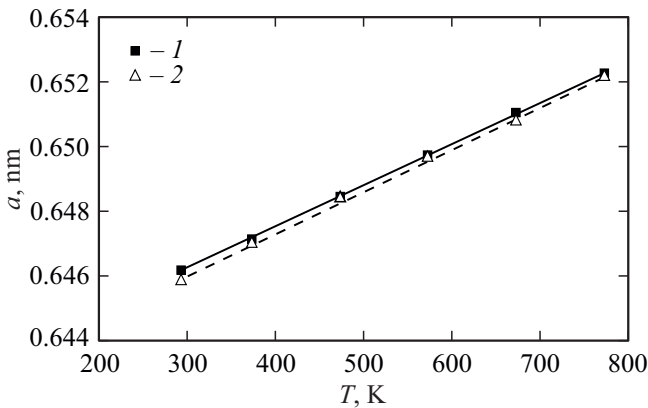
### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны профили рефлексов (600) монокристалла РbТе при различных температурах. Аналогичная картина наблюдалась и для дифрактограмм порошкового препарата, однако интенсивность рефлексов была значительно меньше, чем у монокристалла и рефлексы не расщеплялись в дублет.

Как видно из рис. 1, при нагревании происходит смещение рефлексов в сторону меньших углов и уменьшение их интенсивности. Полученные в настоящей работе



**Рис. 1.** Профили рефлексов (600) монокристалла PbTe при различных температурах: 1 — 293 К, 2 — 373 К, 3 — 473 К, 4 — 573 К, 5 — 673 К, 6 — 773 К.



**Рис. 2.** Температурная зависимость периода кубической решетки  $a$  монокристалла (1) и порошкового препарата (2) PbTe.

зависимости периода кубической решетки от температуры для монокристалла и порошкового препарата PbTe показаны на рис. 2. Обе экспериментальные зависимости аппроксимированы линейными регрессиями и практически совпадают между собой.

С помощью стандартных процедур оценки границ доверительных интервалов (с доверительной вероятностью 95%) для коэффициентов линейных регрессий (рис. 2), получена оценка абсолютных случайных ошибок линейного коэффициента теплового расширения для порошкового препарата PbTe:

$\alpha = 20.1 \cdot 10^{-6} \pm 0.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , и для монокристалла PbTe:  $\alpha = 19.7 \cdot 10^{-6} \pm 0.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Линейный коэффициент теплового расширения теллурида свинца исследовался в работах [1,2] при очень низких температурах и до близких к комнатной. В работе [1] применялся кварцевый dilatометр Стрелкова. Исследуемые образцы были синтезированы из компонентов с невысокой степенью чистоты (99.99%). Было установлено, что  $\alpha$  растет от  $9.02 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  при 30 К, до  $19.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  при 240 К, и далее вплоть до 350 К не меняется. В работе [2] применялся емкостной метод в интервале температур от 4.2 до 303.2 К. При  $T = 300 \text{ K}$ ,  $\alpha = 20.4 \cdot 10^{-6} \pm 0.4 \text{ K}^{-1}$ , что лишь немного больше значения, полученного в работе [1].

В работе [3] приводится температурная зависимость периода решетки PbTe в виде квадратичной функции:  $a(T) = 6.444 + 1.04 \cdot 10^{-4}T + 8.10 \cdot 10^{-8}T^2$  определенная на температурном интервале 150–600 К. Подставив эту зависимость в формулу (1), найдем, что при 300 К,  $\alpha = 23.45 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , а при 773 К, достигает  $29.37 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Очевидно, что такой заметный рост  $\alpha$  при увеличении температуры существенно расходится с результатами, полученными в настоящей работе. Возможно, такое расхождение связано с тем, что в работе [3] температурная зависимость периода решетки аппроксимирована квадратичной регрессией на очень широком интервале температур, включая низкотемпературную область, где линейный коэффициент теплового расширения действительно возрастает при увеличении температуры [1,2].

В работе [4] температурная зависимость периода решетки аппроксимирована линейно на интервале 300–1000 К, следовательно,  $\alpha$  постоянен, и равен  $20.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Таким образом, результаты, полученные в работе [4], находятся в весьма хорошем соответствии с результатами настоящей работы.

Заметно отличается величина  $\alpha$  при 300 К, полученная в работе [5] с помощью нейтронной дифрактометрии на порошке PbTe, которая оказалась равной  $18.12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Однако в [6], тем же методом найдено:  $\alpha = 19.91 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  при 300 К, что хорошо согласуется с настоящей работой.

Следует отметить, что и другие современные исследования показали хорошее совпадение с величиной  $\alpha$ , полученной в настоящей работе при 300 К. Так в [7], с помощью рентгеновской дифракции найдено, что  $\alpha = 19.6(6) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , а в работе [8], теоретический расчет в рамках приближения локальной плотности без учета спин-орбитального взаимодействия показал величину  $\alpha = 19.36 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Преимущество метода, примененного в настоящей работе (рентгеновская дифрактометрия) для определения линейного коэффициента теплового расширения, заключается в том, что фактически определяется изменение расстояния между атомными плоскостями кристалла, которое почти не зависит от состояния образца на более высоком уровне

Рентгеновская температура Дебая PbTe (порошок и монокристалл), определенная в температурном интервале от 293 до 573 К

Температуры образцов, $T_1, T_2$ [К]	Монокристалл PbTe. Рефлекс (600)	Порошок PbTe. Все рефлексы.
	Температура Дебая, $\Theta_D$ [К]	
293, 373	103	104
293, 473	105	106
293, 573	105	107

организации кристаллического вещества — микроструктуры: размера кристаллитов, их взаимной ориентации, включений примесных фаз и т.д. Поэтому, такой „классический“ метод, как dilatометрия, проявляет более значительную зависимость от всех этих перечисленных параметров.

С теоретической точки зрения можно отметить, что, как известно из литературных данных [1,2], с ростом температуры,  $\alpha$  продолжает увеличиваться при температурах, существенно превышающих температуры Дебая, вплоть до комнатных. Однако этот рост постепенно замедляется. В настоящей работе установлено, что дальнейшее увеличение температуры выше комнатной не приводит к росту линейного коэффициента теплового расширения. Можно предположить, что в исследованном температурном интервале достигается постоянство термодинамических величин, зависящих от вклада ангармонизма колебаний решетки, определяющих соотношение Грюнайзена. В первую очередь, температурная зависимость  $\alpha$  определяется температурной зависимостью молярной теплоемкости, которая с ростом температуры стремится к постоянным значениям.

Перейдем к поиску температуры Дебая. На рис. 3 показан пример экспериментальной зависимости  $\ln(I_1/I_2)$  от  $\sum h_i^2$  для порошка PbTe, а на рис. 4 показан соответствующий пример зависимости  $\varphi(T_1, T_2, \Theta)$  от  $\Theta$ .

Результаты расчетов температуры Дебая из соотношений интенсивностей рефлексов (600) монокристалла и по всем рефлексам порошкового препарата PbTe представлены в таблице. В расчет не включены измерения интенсивности рефлексов при 673 и 773 К, так как при этих температурах наблюдалось аномально резкое уменьшение интенсивности, что, возможно, связано с заметной летучестью PbTe при этих температурах в условиях вакуума. Значительное повышение концентрации вакансий может привести к более существенному падению интенсивности рентгеновских рефлексов, чем только за счет тепловых колебаний.

Как видно из таблицы, оба типа образцов — монокристалл и порошковый препарат, показывают схожие значения температуры Дебая.

Оценить абсолютную случайную погрешность  $\Theta_D$  можно при помощи оценки границ доверительного интервала для тангенса угла наклона линейной регрессии

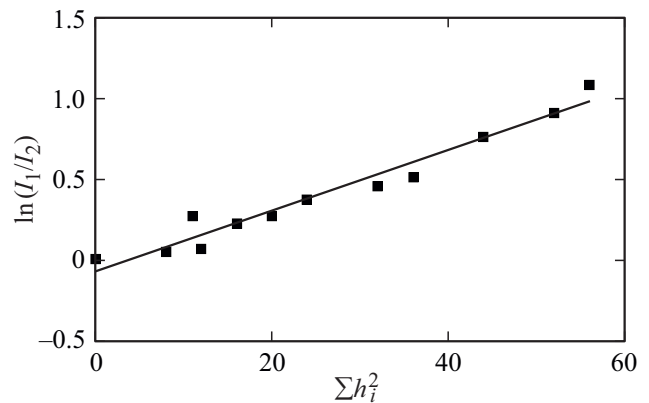


Рис. 3. Экспериментальная зависимость  $\ln(I_1/I_2)$  от  $\sum h_i^2$  для порошка PbTe при  $T_1 = 293$  К и  $T_2 = 573$  К.

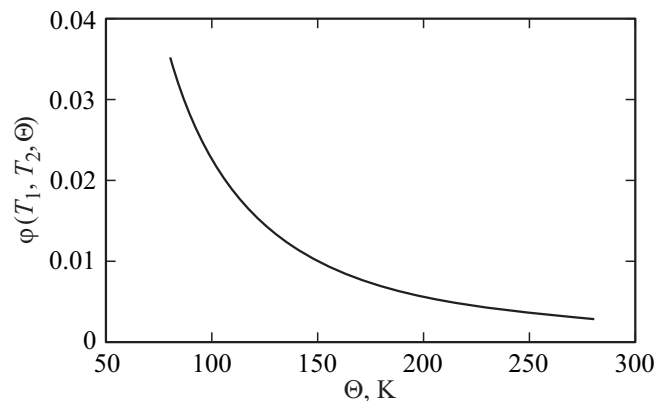


Рис. 4. Расчетная зависимость  $\varphi(T_1, T_2, \Theta)$  от  $\Theta$  для PbTe при  $T_1 = 293$  К и  $T_2 = 573$  К.

(рис. 3). Далее, исходя из этой оценки, можно найти размах вариации температуры Дебая. Для примера, показанного на рис. 3 и рис. 4, температура Дебая оказалась лежащей в весьма узком коридоре  $107.1 \pm 0.4$  К с доверительной вероятностью 95%. Рассчитанные таким способом погрешности в определении температуры Дебая для всех образцов и температурных интервалов, не превышали  $\pm 1$  К. Поэтому в таблице приведены значения  $\Theta_D$ , округленные до целых единиц.

Поскольку, как видно из таблицы, рентгеновская температура Дебая практически не зависит от монокристаллического или поликристаллического состояния PbTe, то результаты можно усреднить по всем измерениям. Среднеарифметическая температура Дебая, усредненная по всем измерениям, дает величину  $\bar{\Theta}_D = 105 \pm 3$  К с доверительной вероятностью 95%.

Литературные данные о величине температуры Дебая PbTe имеют довольно широкий разброс значений. Методы, с помощью которых определялась температура Дебая PbTe разными авторами можно разделить на дифракционные и не дифракционные. К первой группе относятся рентгеновская и нейтронная дифрактометрия.

А ко второй, более многочисленной группе, относятся методы, основанные на изучении теплопроводности, теплоемкости, отражении импульсов ультразвука и скорости ультразвука, ядерном неупругом рассеянии, рассеянии нейтронов.

Результаты, полученные разными авторами с помощью дифракционных методов для объемных монокристаллов и поликристаллов (порошков) PbTe, лежат в диапазоне от  $\Theta_D = 87(1)$  К [4] (рентгеновская дифрактометрия) до  $\Theta_D = 135.9(7)$  К [7] (рентгеновская дифрактометрия).

В работе [6], с помощью дифракции нейтронов на порошковом препарате PbTe, была получена величина  $\Theta_D = 127.8(4)$  К, а с помощью рентгеновской дифракции на монокристалле PbTe,  $\Theta_D = 129.2$  К. Эти результаты весьма близкие к [5], где  $\Theta_D = 129(2)$  К (дифракция нейтронов). С учетом результатов настоящей работы, следует считать, что величина  $\Theta_D$ , полученная в [4], скорее всего, является сильно заниженной.

Неординарный результат был получен в работе [15], где исследована температура Дебая объемных и наноразмерных дендритных кристаллов PbTe с помощью рентгеновской дифрактометрии и анализа фонов спектра, при температуре близкой к комнатной. Было обнаружено, что у объемных кристаллов PbTe,  $\Theta_D = 115$  К, однако у наноразмерных дендритных кристаллов PbTe возрастает до 156 К (по расчетам на основе фактора Дебая–Уоллера). Увеличение  $\Theta_D$  при переходе к наноразмерным объектам, вообще говоря, является необычным результатом, потому, что наноматериалы характеризуются большей удельной поверхностью, а значит, колебания поверхностных атомов могут значительно ослаблять интенсивность дифрагированных рентгеновских лучей. Из этого следует возрастание фактора Дебая–Уоллера, а значит, уменьшение рассчитанной из него температуры Дебая.

Не дифракционные методы показывают величину температуры Дебая PbTe от 95 К (рассеяние нейтронов) [16] до 170(5) К (ядерное неупругое рассеяние) [17].

Найденная в работах [9,10] температура Дебая оказалась равной 125 и 130 К соответственно. В этих работах измерялась удельная теплоемкость PbTe при постоянном объеме в области низких температур. Использовалась дебаевская модель частотного распределения фононов. В работе [10] обнаружено, что в интервале 20–80 К зависимость  $\Theta_D(T)$  медленно увеличивается, а в интервале 80–130 К остается почти постоянной на уровне  $\sim 130$  К.

Учет реального фонов спектра, исследованного в работе [11] методом нейтронной спектроскопии, позволил рассчитать  $\Theta_D$  на основе методики, показанной в работе [12]. Как оказалось, температура Дебая рассчитанная в работе [11] на основе экспериментального распределения колебаний по частотам, отличается от полученной в работе [10] на основе дебаевского распределения, на 5% в меньшую сторону. При этом рассчитанная зависимость  $\Theta_D(T)$  проходит через минимум

при температуре около 10 К. Максимальное значение  $\Theta_D \sim 170$  К достигается при 0 К. При температурах 80–200 К температура Дебая остается почти постоянной на уровне  $\sim 125$  К.

Расчет температуры Дебая на основе экспериментального распределения фононов, проведенный в работе [13] по методике [14], показал величину 136 К.

При помощи исследования отражения импульсов ультразвука получено  $\Theta_D = 163$  К, [18], а при помощи исследования скорости ультразвуковых волн: 136 К [19] и 143 К [20]. Расчеты на основе спектров колебаний решетки показали  $\Theta_D = 152$  К [21].

Можно заключить, что среди не дифракционных методов, результаты настоящей работы совпадают в наибольшей степени с результатом, полученным в работе [22], где методом исследования теплопроводности найдена температура Дебая, равная 105 К.

Фундаментальной причиной, приводящей к погрешности определения температуры Дебая на основе использованной в настоящей работе рентгеновской дифрактометрии и анализа фактора Дебая–Уоллера, является построение модели ослабления интенсивности рентгеновских лучей исходя из предположения о том, что каждый атом (или ион) колеблется изотропно и совершенно независимо от окружающих атомов (приближение Дебая). Для таких кристаллов, фактор Дебая–Уоллера определяется через средний квадрат полного смещения атомов из положения равновесия  $M = 8\pi^2 \langle U^2 \rangle \sin^2 \vartheta / 3\lambda^2$ . Более точное рассмотрение требует знания и учета спектра упругих колебаний атомов кристаллов. Кроме того, для повышения точности определения температуры Дебая рентгеновскими методами, следует учитывать тепловое диффузионное рассеяние, которое может иметь сложный характер зависимости от температуры, — сначала возрастать, а при достижении некоторой температуры — убывать, причем для рефлексов с разными индексами  $hkl$ , эта температура может быть различной.

## 4. Заключение

С помощью высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии установлено, что линейный коэффициент теплового расширения PbTe в температурном интервале 293–773 К постоянен, и, практически, не зависит от поликристаллического или монокристаллического состояния образца. Для порошка PbTe:  $\alpha = 20.1 \cdot 10^{-6} \pm 0.9 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup>, а для монокристалла PbTe:  $\alpha = 19.7 \cdot 10^{-6} \pm 0.8 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup>. В целом можно сказать, что полученные величины находятся в хорошем соответствии с результатами многих других авторов, которые, однако, в большинстве случаев, исследовали только низкотемпературную область.

С прикладной точки зрения, постоянство линейного коэффициента теплового расширения при высоких температурах и его независимость от поликристаллического

или монокристаллического состояния в области рабочих температур термоэлектрических генераторов на основе PbTe, открывает широкие возможности при поиске коммутационных материалов для создания этих устройств.

В настоящей работе уточнена одна из важнейших характеристик в физике твердого тела — температура Дебая для PbTe, по величине которой наблюдается довольно широкий разброс в литературных данных. В представленном исследовании установлено, что в интервале температур 293–573 К, средняя величина  $\bar{\Theta}_D = 105 \pm 3$  К.

### Благодарности

Автор выражает благодарность сотруднику ЦКПНО ВГУ Канныкину С.В. за проведение измерений образцов на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA.

### Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] С.И. Новикова, Н.Х. Абрикосов. ФТТ **5**, 1913 (1963).
- [2] B. Houston, R.E. Strakna, H.S. Belson. J. Appl. Phys. **39**, 3913 (1968).
- [3] J.M. Skelton, S.C. Parker, A. Togo, I. Tanaka, A. Walsh. Phys. Rev. B **89**, 205203 (2014).
- [4] S. Kastbjerg, N. Bindzus, M. Søndergaard, S. Johnsen, N. Lock, M. Christensen, B.B. Iversen. Adv. Funct. Mater. **23**, 5477 (2013).
- [5] J.P. Male, R. Hanus, G.J. Snyder, R.P. Hermann. Chem. Mater. **33**, 4765 (2021).
- [6] K.S. Knight. Can. Mineral. **54**, 1493 (2016).
- [7] R. Minikayev, F. Safari, A. Katrusiak, W. Szuszkiewicz, A. Szczerbakow, A. Bell, E. Dynowska, W. Paszkowicz. Crystals **11**, 1063 (2021).
- [8] J.D. Querales-Flores, J. Cao, S. Fahy, I. Savic. Phys. Rev. Mater. **3**, 055405 (2019).
- [9] D.H. Parkinson, I.E. Quarrington. Proc. Phys. Soc. **67**, 569 (1954).
- [10] J. Callaway. Phys. Rev. **113**, 1046 (1959).
- [11] W. Cochran, R.A. Cowley, G. Dolling, M.M. Elcombe. Proc. Roy. Soc. **A293**, 433 (1966).
- [12] G. Gilat, G. Dolling. Phys. Lett. **8**, 304 (1964).
- [13] X. Yang, Z. Wang, J. Carrete. J. Appl. Phys. **118**, 085701 (2015).
- [14] L. Bjerg, B.B. Iversen, G.K. Madsen. Phys. Rev. B **89**, 024304 (2014).
- [15] R. Karunamoorthi, P.I. Devi, K. Ramachandran. Adv. Mater. Res. **678**, 17 (2013).
- [16] C.W. Li, J. Ma, H.B. Cao, A.F. May, D.L. Abernathy, G. Ehlers, C. Hoffmann, X. Wang, T. Hong, A. Huq, O. Gourdon, O. Delaire. Phys. Rev. B **90**, 214303 (2014).
- [17] P.B. Pereira, I. Sergueev, S. Gorsse, J. Dadda, E. Müller, R.P. Hermann. Phys. Status Solidi **250**, 1300 (2013).
- [18] H. Wang, Y. Pei, A.D. LaLonde, G.J. Snyder. Adv. Mater. **23**, 1366 (2011).
- [19] Y. Pei, A.D. LaLonde, N.A. Heinz, G.J. Snyder. Adv. Energy Mater. **2**, 670 (2012).
- [20] M.K. Jacobsen, W. Liu, B. Li. J. Phys. Condens. Matter **25**, 365402 (2013).
- [21] F. Kong, Y. Liu, B. Wang, Y. Wang, L. Wang. Comp. Mater. Sci. **56**, 18–24. (2012).
- [22] D.T. Morelli, G.A. Slack. High lattice thermal conductivity solids. In High Thermal Conductivity Materials. Springer, N.Y. (2006). P. 37–68.
- [23] С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. МИСИС, М. (1994). 328 с.

*Редактор Т.Н. Василевская*