04,13

Комплексное экспериментальное и теоретическое исследование кристаллов KIn_5S_8: колебательные и термодинамические свойства

© Е.А. Панкрушина[1], Е.М. Рогинский[2,¶], Д.А. Чареев[3], Г.С. Ильин[4], С.Л. Вотяков[1]

[1] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН,
Екатеринбург, Россия
[2] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия
[3] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН,
Черноголовка, Россия
[4] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки ФИЦ КНЦ РАН,
Апатиты, Россия

¶ E-mail: e.roginskii@mail.ioffe.ru, lizaveta.94@list.ru

Поступила в Редакцию 23 декабря 2025 г.
В окончательной редакции 6 января 2026 г.
Принята к публикации 14 января 2026 г.

Экспериментально и теоретически, в рамках теории функционала плотности, изучены структурные и динамические свойства кристалла KIn_5S_8. Рентгеноструктурный анализ позволил уточнить структурные параметры кристаллической фазы с пространственной группой *C2/m* (N 12), при этом квантово-химические расчеты предсказывают сосуществование трех низкотемпературных фаз, а именно *P-1* (N 2), $P2_1$ (N 4), $P2_1/c$ (N 14). В рамках квазигармонического приближения для KIn_5S_8 при 300 K, получены значения коэффициента температурного расширения ($3.90 \cdot 10^{-5}\,K^{-1}$) и модуля объемной упругости (37.23 GPa). Также была определена температура Дебая θ_D, что позволило оценить, с помощью эмпирической формулы Слака-Морелли, величину решеточной теплопроводности, обусловленной фонон-фононным взаимодействием, которая составила $\kappa_L = 0.41\,W/(mK)$ при 300 K. Впервые, экспериментально получены (в том числе *in situ*) и проанализирована температурная и барическая зависимость спектров комбинационного рассеяния KIn_5S_8. Выявлено сильное проявление ангармонизма колебательных мод в центре зоны Бриллюэна, что указывает на перспективность использования кристаллов KIn_5S_8 в сфере фононной инженерии ангармоничности.

Ключевые слова: КРС, DFT, халькогениды, ангармонизм, теплопроводность.

DOI: 10.61011/FTT.2026.01.62581.8925-25

1. Введение

Взаимодействие разных типов колебаний (фононов) в кристалле оказывает определяющее влияние на физические свойства, реакцию материала на внешние энергетические воздействия (температура, давление) и, в конечном счете, на его поведение как функционального материала в определенных технологических процессах. Происхождение деформаций, вызванных температурой и давлением, различно, однако в обоих случаях оно связано с ангармонизмом потенциала. В последние годы в литературе вводится понятие „инженерия ангармоничности“ (anharmonicity engineering) [1] — регулирование переноса тепла для достижения необходимых характеристик материалов. За счет увеличения количества дефектов, внешнего сжатия или напряжения решетки можно управлять решеточным ангармонизмом, контролируя при этом свойствами материала. На практике это проявляется как ряд новых явлений, вызванных фононными ангармоническими эффектами, таких как сегнетоэлектрический фазовый переход, отрицательное тепловое расширение, сверхнизкая теплопроводность и пр., что делает концепцию ангармонической инженерии все более актуальной как в фундаментальных исследованиях, так и в практических приложениях. Однако, это направление находится на стадии формирования; много вопросов остается открытыми, в частности, вопросы количественной оценки модовых параметров Грюнайзена как меры ангармоничности, состояния химической связи в кристаллах и др. В последние годы изучение ангармоничности ведется с использованием ряда современных методов, включая теоретические, экспериментальные и вычислительные, которые дали новое понимание микроскопических механизмов ангармоничности [2–4]. Спектроскопия комбинационного рассеяния (КРС) предоставляет схожую информацию о фононном ангармонизме, что и неупругое рассеяние нейтронов в центре зоны Бриллюэна, но с рядом преимуществ, таких как высокое разрешение и возможность изучения микронных образцов [3,5–7]. Теоретическое моделирование *ab initio*, основанное на широко используемой теории функционала плотности (DFT), действительно

представляет собой мощный инструмент для такого рода исследований, позволяющий одновременно описывать высокие температуры и давления [8,9]. Первопринципное предсказание теплопроводности решетки (κ_L) кристаллов является актуальной задачей для физики твердого тела. Халькогениды, и, в частности, сульфиды, характеризуются сложными донорно-акцепторными связями, которые носят промежуточный характер между ионными, ковалентными и металлическими, причем в объеме решетки они проявляются по-разному. В структуре сульфидов катионы и анионы стремятся сформировать устойчивые внешние электронные оболочки инертных газов, что часто реализуется путем обобществления электронов. Такие свойства делают их интересными с точки зрения потенциальных фотоэлектрических материалов и применений в фотогальванике. Современные тенденции сосредоточены на так называемых щелочных пниктогенных дихалькогенидах I-V$-$VI2 (щелочной металл — пниктоген [Bi, Sb, As] — халькоген [S, Se, Te]) [10], которые считаются перспективными полупроводниковыми материалами для устройств преобразования энергии, определяющими свойствами которых являются неподеленные электронные пары (типичные для Bi^{3+}, Sb^{3+}, As^{3+}). Интересные данные были получены в работе [11] для соединения похожего типа — $CuInTe_2$, где, комбинируя КРС и DFT, авторы объяснили аномальное падение его решеточной теплопроводности κ_L при высоких температурах (что характерно для этого типа структуры) и предложили методы контроля κ_L путем изменения фононных мод с помощью внешнего сжатия или напряжения решетки. Необычной системой являются металлы-халькогены 13-й группы в сочетании с щелочными металлами. Эти соединения уже давно вызывают большой интерес в химии твердого тела, что привело к появлению многочисленных научных работ, таких как [12–15]. Например, соединения $LiMX_2$ ($M =$ Ga, ln; $X =$ S, Se) [16–19], BaM_4X_7 ($M =$ Al, Ga; $X =$ S, Se) [20–23]) обладают очень большим нелинейным оптическим откликом в ИК-диапазоне; соединения $BaGa_2X_4$ ($X =$ S, Se) [24,25] широко изучались в качестве люминесцентных материалов. Семейство AB_5X_8 [26] ($A =$ Cu или Ag, $B =$ In и $X =$ S, Se или Te) является одним из наиболее важных представителей среди тройных полупроводников, ввиду того, что часть из них характеризуются сверхнизким значениям κ_L, как например для $AgIn_5S_8$ и $CuIn_5S_8$, значения κ_L соответствуют 0.29 и 0.54 W/(mK) при 1000 K. Однако в литературе практически нет информации о свойствах таких соединений, как MIn_5X_8 ($M =$ щелочной металл, $X =$ S, Se). Они косвенно обсуждались в диссертации Даниэля Фридриха [27], в то время как другие работы в основном посвящены их синтезу и датируются прошлым столетием [28,29]. На сегодняшний день известно, что насыщенно желтые и прозрачные монокристаллы тройных тиоиндатов MIn_5X_8 ($M =$ K, Rb, Cs) кристаллизуются в моноклинной пространственной группе $C2/m$ ($Z = 2$). Они характеризуются трехмерной сетью октаэдров InS_6, образующих параллельные каналы, полностью заполненные ионами щелочных металлов. Характерной особенностью структуры является чередование двух слоев, состоящих исключительно из ионов S^{2-}, со слоем, состоящим из M^+ и S^{2-} (MS_2). Только октаэдрические полости между слоями, состоящие исключительно из ионов S^{2-} (S3), полностью заполнены ионами In^{3+}. Октаэдрические полости между смешанными (MS_2) и чистыми слоями S^{2-} частично заполнены ионами In^{3+}, что позволяет избежать прямого контакта с ионами K^+. Октаэдрическая координация вокруг In^{3+} демонстрирует выраженную (4+2)-координацию, описываемую как искаженная тетраэдрическая. Центральные перспективные проекции координационных многогранников серы вокруг катионов щелочных металлов указывают на уменьшение анизотропии тепловых колебаний при переходе от соединения калия к соединению цезия [28]. Ион K^+ плохо заполняет имеющуюся в структуре полость, в отличие от ионов Rb^+ и Cs^+, и отклоняется в ацентрически разделенные положения. Это также может быть причиной того, что соединение $NaIn_5S_8$ до сих пор не получено, поскольку ион Na^+ слишком мал [28]. Согласно базе данных MaterialsProject [30], ширина запрещенной зоны для $CsIn_5S_8$, $RbIn_5S_8$, KIn_5S_8 составляет ~ 1.2 eV. Таким образом, целью настоящей работы является — в рамках развития научного направления инженерии ангармоничности на примере синтетического кристалла KIn_5S_8 изучить проявления его динамических и термодинамических свойств в КР спектроскопии за рамками гармонической модели. Для понимания фононного ангармонизма необходим анализ локальной структуры материала, его температурной и барической эволюции и определения диапазонов стабильности, электронной структуры. Подобные данные необходимы при анализе свойств термоэлектриков, сегнетоэлектриков, мультиферроиков, высокотемпературных сверхпроводников и т. д. В связи с важностью явления фононного ангармонизма для современных материалов необходимо всесторонне подойти к их изучению.

2. Методика эксперимента

Кристаллы KIn_5S_8 были получены в эвтектических расплавах солей щелочных металлов в стационарном температурном градиенте [31,32]. Порошкообразный In_2S_3 был приготовлен в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла при 920 K. В качестве прекурсоров брались металлический In и кристаллическая S. Безводный Na_2S был получен из гидратированного $Na_2S \cdot xH_2O$, нагретого под вакуумом на коптящем пламени горелки. Реакционный сосуд для получения кристаллов представлял собой ампулу из кварцевого стекла, которая находилась в печи в температурном градиенте. Температура горячего конца составляла 1040 K, холодного — примерно на 70 K ниже. В горячей части реакционного сосуда находилась шихта $In_2S_3 + Na_2S$ взятых в мольном

соотношении 4:1, которая постепенно растворялась в солевом расплаве KCl/KBr/KI, мигрировала в холодный конец ампулы и образовывала там кристаллы с участием атомов калия, а не натрия. Образование фаз с участием самого тяжелого щелочного металла является почти общим правилом при кристаллизации в различных солевых смесях с участием щелочных металлов [32]. Рост кристаллов продолжался около четырех недель. После завершения синтеза ампулы извлекались из печи и охлаждались в воде. Части ампул с кристаллами растворяли в дистиллированной воде, спирте и ацетоне с помощью ультразвуковой мойки. Затем изделие высушивали в муфеле при температуре 340 K в течение нескольких минут. В результате были получены оранжевые игольчатые кристаллы длиной до 5 mm.

Данные монокристальной рентгеновской дифракции проводили при комнатной температуре с помощью дифрактометра Rigaku XtaLAB Synergy-S (MoKα — излучение, графитовый монохроматор, детектор Hybrid Pixel Array). Уточнение параметров элементарной ячейки, интегрирование данных и введение поправок на фоновое излучение, фактор Лоренца и поляризации проводили с использованием пакета программ CrysAlis версия 1.171 (Oxford Diffraction CrysAlisPro. Oxford Diffraction Ltd, Абингдон, Оксфордшир, Великобритания, 2009). Уточнение структуры было выполнено с использованием программного обеспечения JANA2006 [33].

КР спектры в широком диапазоне частот ($0-500\,\mathrm{cm}^{-1}$) были измерены в геометрии обратного рассеяния с помощью спектрометра Horiba LabRam HR800 Evolution (дифракционная решетка 1800 gr/mm), оснащенного конфокальным микроскопом Olympus BX-FM и детектором с зарядовой связью, охлаждаемым за счет эффекта Пельтье до ~ 200 K. В качестве источника возбуждения использовался He-Ne лазер (длина волны излучения 633 нм, мощность лазера 1 mW). Во всех экспериментальных КР спектрах не наблюдалось фотолюминесценции. Спектры регистрировались с помощью объектива Olympus 50$\times$ (числовая апертура $(\mathrm{NA}) = 0.7$) путем сбора данных в течение 50 s с двумя накоплениями на каждый сегмент спектра. Спектрометр был откалиброван путем установки положения Рэлеевской линии и с помощью неоновой лампы (Horiba). Поляризованные спектры KIn_5S_8 были измерены на спектрометре Horiba T64000 в трех геометриях эксперимента $Z(XX)\bar{Z}$, $Z(YY)\bar{Z}$, $Z(XY)\bar{Z}$, которые охватывают весь набор фононов, разрешенных в КР спектрах. Исследование КР спектров *in situ* в диапазоне температур 83–773 K проводили с помощью термоячейки Linkam TSM 600 (скорость нагрева составляла 20 K/h, шаг по температуре 10–20 K). КР *in situ* эксперимент при давлении до ~ 10 GPa проводили с использованием ячейки с алмазной наковальней Evolution Diacell μScopeDAC-HT[G] и газовой мембраной. Использовалась инконелевая прокладка толщиной 250 μm, спрессованная до толщины 80 μm, с отверстием диаметром 150 μm. Давление в ячейке определяли с использованием линий фотолюминесценции рубина (линии $R1$ и $R2$). В экспериментах в качестве передающей давление среды была выбрана смесь спиртов метанол-этанол (1:4) [34].

3. Техника вычислений

Расчеты фононных спектров проводились в рамках теории функционала плотности, реализованной в программном пакете VASP [35,36], с использованием обобщенного градиентного приближения с функционалом PBE [37] и метода псевдопотенциала. Электронные состояния 3p4s3d рассматривались как валентные для атомов K, а состояния 5s5p5d4, 3s3p3d рассматривались как валентные для атомов In и S соответственно. Взаимодействия между ядром и валентными электронами были описаны с помощью метода проекционных присоединенных волн (PAW) [38,39]. Полнота базового набора контролировалась с помощью энергии отсечки E_{cut}, эквивалентной 550 eV. Интегрирование зоны Бриллюэна проводилось в обратном пространстве на сетке $2\times2\times1$, выбранной в соответствии со схемой Монкхорса-Пака [40]. КР спектры были смоделированы с помощью расчетов раман-тензора для каждой колебательной моды в рамках связанной возмущенной модели Хартри-Фока (CPKS) [41], реализованной в программном пакете CRYSTAL14 [42] с использованием полноэлектронных базисных наборов с тройной дзета-валентностью [43] и функционала PBEsol [44]. Полная оптимизация геометрических параметров ячейки и положения атомов была выполнена в качестве начального шага перед расчетами электронных и колебательных свойств. Релаксация параметров решетки осуществлялась до тех пор, пока значение давления становилось меньше 0.01 GPa, оптимизация положения атомов проводилась до тех пор, пока силы, действующие на атомы, не остались на уровне 10^{-3} eV/Å. Дисперсии фононных ветвей были рассчитаны с использованием расширенной ячейки. Использовалась следующая матрица перехода от элементарной к расширенной ячейке $\begin{pmatrix} 1 & -4 & -1 \\ 1 & 4 & -1 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$, и колебательные свойства изучались с помощью решения задачи поиска собственных векторов и значений динамической матрицы построенной из силовых констант рассчитанных методом конечных разностей как реализовано в пакете PHONOPY [45]. Термодинамические характеристики были рассчитаны в рамках квазигармонического приближения (QHA) [46].

4. Экспериментальные результаты

4.1. Монокристальная рентгеновская дифракция

С целью определения структурных параметров был выполнен монокристальный рентгеноструктурный анализ KIn_5S_8. Структура уточнена в пространственной

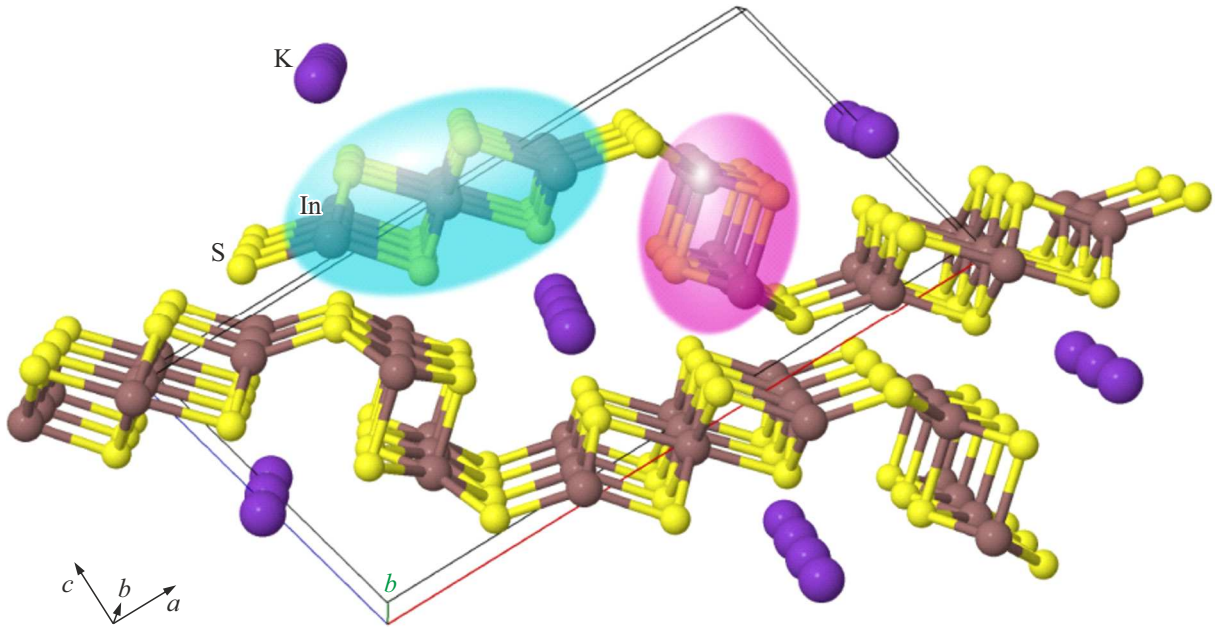

Рис. 1. Пространственная структура KIn_5S_8. Фиолетовые кружки — атомы калия, желтые и коричневые кружки — атомы серы и индия соответственно.

группе *C2/m* до итогового значения $R = 2.19\,\%$ в анизотропном приближении атомных смещений с использованием 819 отражений с $I > 3\sigma(I)$ с помощью программы JANA2006. Структура KIn_5S_8 построена на рис. 1. Стоит отметить, что кристаллическая структура составлена из слоев InS, между которыми расположены связующие атомы щелочного металла K. Каждый слой составлен из бесконечных цепочек атомов In и S, вытянутых вдоль кристаллографической оси *b* как показано на рис. 1, причем можно выделить два типа цепочек — так называемые „моно-лестницы“, выделенные пурпурным цветом, в которых связи атомов In-S образуют ступени, и „би-лестницы“, показанные голубым цветом на рис. 1.

В работе, в рамках теории функционала плотности (DFT) была выполнена оптимизация структурных параметров KIn_5S_8. Полученные значения параметров моноклинной ячейки, в сравнение с экспериментальными данными построены в табл. 1. В целом наблюдается хорошее согласие эксперимента и теории, что указывает на правильность выбранной схемы расчета.

Таблица 1. Экспериментальные и рассчитанные параметры решетки KIn_5S_8 с симметрией *C*2/m

Параметр	Эксперимент	Расчет
a, Å	19.048(1)	19.153
b, Å	3.845(8)	3.839
c, Å	9.211(5)	9.1890
β	103.312(1)	103.284
V, Å^3	656.658(9)	657.657

4.2. Структурные и динамические свойства

Для оценки природы колебательных мод KIn_5S_8 была рассчитаны и проанализированы динамические свойства. Если предположить, что KIn_5S_8 кристаллизуется в пространственной группе *C*2/m, то следует рассмотреть колебательное представление в центре зоны Бриллюэна как $\Gamma_{\text{optic}} = 12A_g + 7A_u + 6B_g + 14B_u$. Дисперсия фононных ветвей была рассчитаны вдоль высокосимметричного пути V_2-Г-C_2–Y_2-Г–M_2-D-A-Г-L_2 в зоне Бриллюэна. Однако в DFT расчетах дисперсии фононных ветвей кристалла KIn_5S_8 обнаружена полностью мнимая ветвь. Стоит отметить, что это оптическая ветвь с симметрией Bu. Учитывая противоречия в данных о кристаллической структуре KIn_5S_8, была предпринята попытка найти стабильную структуру этого материала с пространственной симметрией, отличной от *C*2/m (N 12). Используя стандартный подход [47], и предварительно отработанный на схожих системах [48], предполагающий смещение атомов вдоль нормальных координат нестабильной моды с мнимой частотой, и следуя диаграмме „группа–подгруппа“, представленной на рис. 2, был получен набор фононных спектров и фононных плотностей состояний. Рассчитанные полные энергии и отсутствие мнимых фононных частот в фононном спектре для KIn_5S_8 указывают на несколько стабильных структур с точки зрения расчета DFT, а именно *P-1* (N 2), $P2_1$ (N 4), $P2_1/c$ (N 14) (рис. 2).

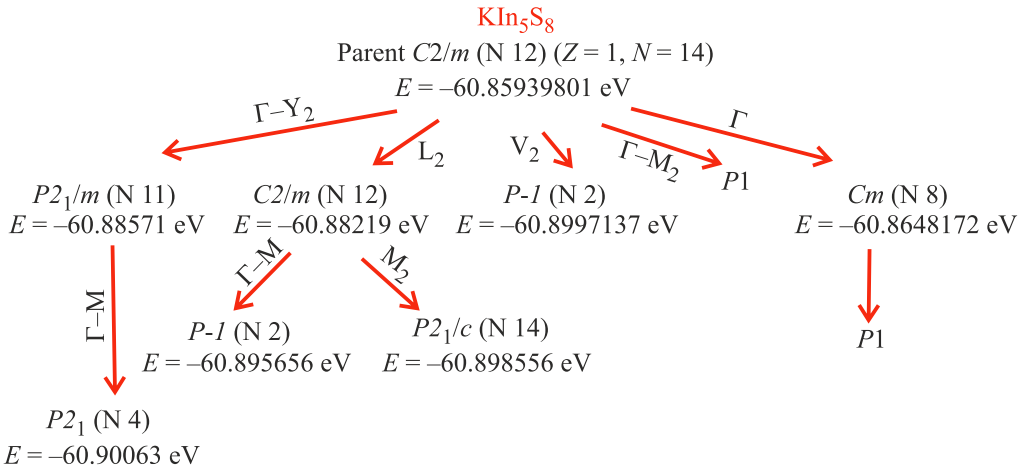

Рис. 2. Диаграмма „группа-подгруппа“ для KIn_5S_8 и полная энергия структур E, eV.

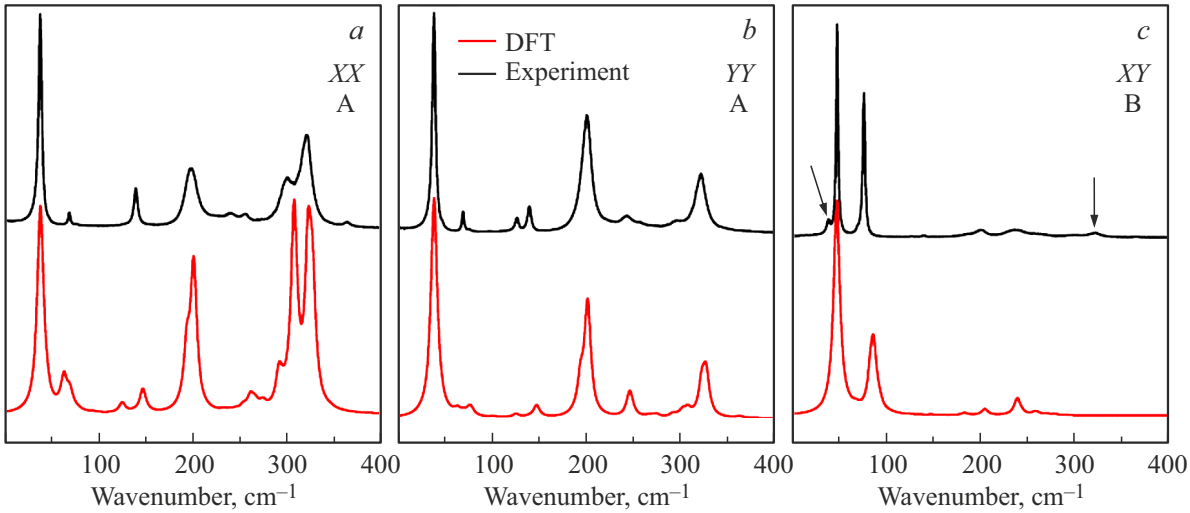

Рис. 3. Рассчитанные (DFT) и экспериментальные (Exp.) КР спектры KIn_5S_8 в поляризациях $Z(XX)\bar{Z}$ (*a*), $Z(YY)\bar{Z}$ (*b*), $Z(XY)\bar{Z}$ (*c*). Стрелка указывает на линию, проявляющуюся за счет эффекта частичной деполяризации.

На основании всего вышеизложенного и согласно результатам, представленным в табл. 1, разложение колебательного спектра по неприводимым представлениям (НП) выглядит следующим образом: $\Gamma_{optic} = 83A + 82B$ для KIn_5S_8 (приведено для структуры $P2_1$, как наиболее стабильной по энергии). На рис. 3 показаны рассчитанные спектры комбинационного рассеяния (КР) света. Для KIn_5S_8 представлен суперпозиционный фононный спектр, отражающий сосуществование нескольких фаз: *P-1* (N 2), $P2_1$ (N 4) и $P2_1/c$ (N 14). Расчеты динамических свойств в Г-точке зоны Бриллюэна представлены в табл. 2 в сравнении с экспериментально полученными значениями. Для лучшего понимания роли каждого атома в каждой фононной моде были рассчитаны плотности фононных состояний (PDOS) по всей зоне Бриллюэна (рис. 4). Хорошо видно, что наибольший вклад в низкочастотные фононные моды (до 100 cm^{-1}) обусловлен смещениями атомов In, сопровождающимися малыми смещениями K. В диапазоне примерно от 100 до 170 cm^{-1} вклад щелочного металла отсутствует или находится на минимальном уровне, в то время как вклады In и S преобладают. Высокочастотный диапазон характеризуется значительным вкладом S в колебание. При этом наблюдается лишь небольшое участие In. Анализ, основанный на сравнении парциальной плотности состояний с полной однофононной плотностью состояний, показывает, что несколько выраженных пиков в однофононной плотности состояний могут быть однозначно связаны со специфическим динамическим поведением структурных единиц. Следует отметить, что в структуре KIn_5S_8 слои сформированы из бесконечных цепочек In-S, которые расположены в плоскости *ac* и соединены между собой мостиковым атомом S, который рассматривается как „ступеньки лестницы“. На рис. 1

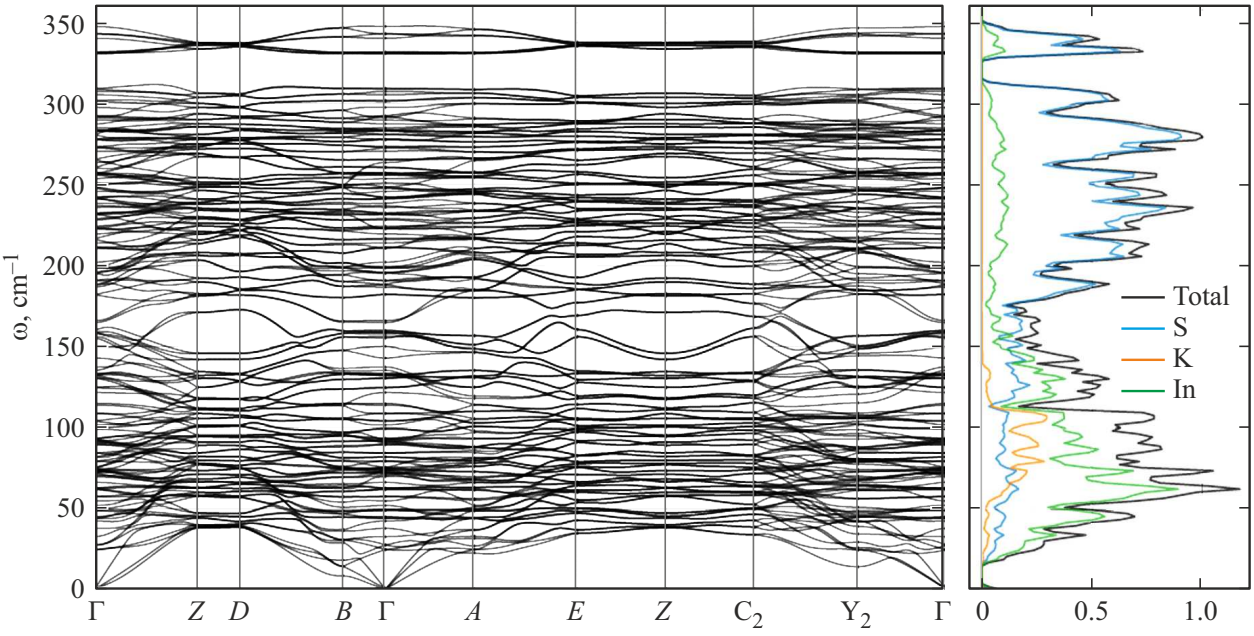

Рис. 4. Дисперсии фононных ветвей и плотности фононных состояний кристалла KIn_5S_8 (пространственная группа $P2_1$).

„ступеньки лестницы“, направленные вдоль оси b, выделены красным цветом; „двухступенчатые“ — синим. В связи с этим, анализируя данные DFT расчетов, все колебания можно условно разделить на несколько групп: смещения атомов в „моно-лестнице“, в „би-лестнице“ и одновременно в обеих (в этих случаях мостиковая S-связь может также либо участвовать, либо не участвовать). В некоторых случаях колебания цепочек In-S сопровождаются смещениями атомов K.

4.3. КР спектроскопия

Поляризованные спектры KIn_5S_8 регистрировались в трех геометриях эксперимента $Z(XX)\bar{Z}$, $Z(YY)\bar{Z}$, $Z(XY)\bar{Z}$, (рис. 3). Данный набор позволяет выделить в спектрах колебательные моды (НП A и B), разрешенные правилами отбора для KIn_5S_8. Наблюдается хорошее согласие расчетов с экспериментом, обусловленное хорошо воспроизводимыми межатомными расстояниями (табл. 2).

Колебательные моды преобразующиеся по НП A активны в спектрах с поляризацией $Z(XX)\bar{Z}$ и $Z(YY)\bar{Z}$. Низкочастотная область до $\sim 100\,\mathrm{cm}^{-1}$ для кристалла KIn_5S_8 характеризуется наличием двух пиков ~ 38 и $69\,\mathrm{cm}^{-1}$. Согласно данным DFT, эти колебания связаны с маятниковыми колебаниями атомов „моно-лестницы“ и „би-лестницы“, включая смещения атома K ($\sim 38\,\mathrm{cm}^{-1}$) и преобладающие смещения атомов In в „моно-лестнице“ и „би-лестнице“, сопутствующие смещениям атома K ($\sim 69\,\mathrm{cm}^{-1}$). Спектральный пик при $\sim 38\,\mathrm{cm}^{-1}$ является наиболее интенсивным в спектре, а пик при $\sim 69\,\mathrm{cm}^{-1}$, напротив, один из самых слабых. Далее в экспериментальном спектре можно на-

Таблица 2. Сравнение рассчитанных (расч.) фононных частот (cm^{-1}) в Г-точке зоны Бриллюэна кристалла KIn_5S_8 с экспериментальными данными КРС (эксп.)

KIn_5S_8 (Эксп.)		KIn_5S_8 (Расч.)	
A	B	A	B
38.9	48.3	39.3	47.8
69.8	70.7	63.9	66.7
77.8	76.6	70	86.8
126.8	187.6	76.6	182.9
140.1	200.5	147.6	204.6
195.4	236.8	194.1	238.8
201	261.5	201.3	259
221	–	220	269.8
240.3	–	247.5	277.8
255.9	–	262.8	–
286	–	274.4	–
299.8	–	292.2	–
315.8	–	307.6	–
321.7	–	322.4	–
–	–	327	–
363.7	–	367	–

блюдать два слабых пика ~ 77 и $126\,\mathrm{cm}^{-1}$, которые, согласно DFT, характеризуют колебания атомов In в кластере „моно-лестницы“ при участии колебаний K. Далее, в спектральном диапазоне $130-140\,\mathrm{cm}^{-1}$, наблюдается один пик при $\sim 140\,\mathrm{cm}^{-1}$; он связан с ножничными колебаниями „моно-лестницы“ и мостиковой серы. Кроме того, спектральный диапазон $180-200\,\mathrm{cm}^{-1}$ содержит два плохо разрешенных пика при ~ 195 и $201\,\mathrm{cm}^{-1}$, связанных с коллективными движениями „би-лестницы“, „моно-лестницы“ и мостиковой серы; эти моды в основном можно охарактеризовать как маятниковые колебания. Диапазон $220-260\,\mathrm{cm}^{-1}$ содержит группу малоинтенсивных пиков: $\sim 221\,\mathrm{cm}^{-1}$ характеризует коллективное крутильное колебание „би-лестницы“ и „моно-лестницы“; при ~ 240, $255\,\mathrm{cm}^{-1}$ соответствуют маятниковым колебаниям в „моно-лестнице“ и „би-лестнице“. Мода с частотой $\sim 286\,\mathrm{cm}^{-1}$ характеризуется по данным DFT как валентное коллективное колебание атомов „моно-лестницы“ и „би-лестницы“. В диапазоне $290-330\,\mathrm{cm}^{-1}$ находится группа интенсивных широких пиков ~ 299, 315, $321\,\mathrm{cm}^{-1}$, характеризующих деформационные колебания атомов „моно-лестницы“ и „би-лестницы“. Наконец, в диапазоне выше $350\,\mathrm{cm}^{-1}$ наблюдается один пик в спектре $\sim 363\,\mathrm{cm}^{-1}$, соответствующий колебанию мостиковой S.

Моды преобразующиеся по НП B проявляются в спектрах с поляризацией $\mathrm{Z(XY)}\bar{\mathrm{Z}}$. В этом случае, удобнее рассматривать колебания в отдельных атомных слоях, где слой „моно-лестницы“ содержит атомы щелочного металла (слой 1), а слой „би-лестницы“ — нет (слой 2). Диапазон низких частот до $\sim 100\,\mathrm{cm}^{-1}$ характеризуется наличием нескольких высокоинтенсивных пиков: ~ 48, 70, $76\,\mathrm{cm}^{-1}$, где самое низкочастотное колебание связано с движениями слоя 2, при этом колебание с частотой $\sim 70\,\mathrm{cm}^{-1}$ связано с активным движением атома In в слое 1, колебание при $\sim 76\,\mathrm{cm}^{-1}$ связно со смещением K. Кроме того, в спектральном диапазоне $170-270\,\mathrm{cm}^{-1}$ содержатся четыре малоинтенсивных пика: ~ 187, 200, 236, $261\,\mathrm{cm}^{-1}$, где атомы демонстрируют колебания в следующем порядке слоев: 1 слой, 2 слой, 1 слой и ножничные колебания „моно-лестницы“ и „би-лестницы“. Остальные пики, наблюдаемые в экспериментальных спектрах, связаны с частичной деполяризацией.

4.4. Температурная и барическая зависимость КР спектров KIn_5S_8

В настоящей работе была проведена серия измерений КР спектров монокристаллов KIn_5S_8, в том числе в диапазоне температур $83-773\,\mathrm{K}$. В КР спектрах с ростом температуры наблюдается уширение большинства колебательных мод и сдвиг в низкочастотную область, а также изменение интенсивности линий (рис. 5). Данный образец стабилен в исследованном диапазоне температур. Однако удалось выявить некоторые особенности. В спектральном диапазоне $100-370\,\mathrm{cm}^{-1}$ большинство пиков характеризуются достаточно большим сдвигом, в среднем $\omega \sim 15\,\mathrm{cm}^{-1}$, и уширением, в среднем $\Delta\omega \sim 20\,\mathrm{cm}^{-1}$. Наиболее высокочастотный спектральный пик $\sim 363\,\mathrm{cm}^{-1}$, характеризующий колебания мостиковой S, характеризуются максимальным температурным сдвигом (до $\sim 17\,\mathrm{cm}^{-1}$). Вероятно, это объясняется менее прочными связями в межслоевом пространстве, чем в слоях. Спектральный пик $\sim 255\,\mathrm{cm}^{-1}$ характеризуется довольно большим уширением $\Delta\omega \sim 18\,\mathrm{cm}^{-1}$. Наиболее стабильными по температуре являются низкочастотные колебания $\sim 140\,\mathrm{cm}^{-1}$, для которых наблюдаются минимальный сдвиг и минимальное уширение.

Температурно-зависимая частота моды имеет объемный и истинный/явный ангармонический вклад, который также можно выразить следующим образом:

$$\omega(T) = \omega_0 + \Delta\omega_{\mathrm{vol}}(T) + \Delta\omega_{\mathrm{anh}}(T), \qquad (1)$$

где $\omega(T)$ – частота моды КР при температуре T, ω_0 — частота при абсолютной температуре, $\Delta\omega_{\mathrm{vol}}(T)$ — объемный/квазигармонический вклад (или неявный вклад, обсуждавшийся ранее) в сдвиг частоты, а $\Delta\omega_{\mathrm{anh}}(T)$ — истинный/явный ангармонический вклад в сдвиг частоты. Он обусловлен третьей, четвертой степенью и более высокими членами разложения межатомного потенциала по степеням смещений атомов из положений равновесия [49,50].

$$\Delta\omega_{\mathrm{anh}}(T) = \omega_0 + A\left(1 + \frac{2}{(e^x - 1)}\right) + B\left(1 + \frac{3}{(e^y - 1)} + \frac{3}{(e^y - 1)^2}\right), \qquad (2)$$

где $x = \hbar\omega_0/2kT$; $y = \hbar\omega_0/3kT$.

Спектральные линии демонстрируют уширение при высоких температурах вследствие трех и/или четырехфононных процессов. Полуширины пика в КР спектре (FWHM) вследствие трех- и четырехфононных процессов распада при более высоких температурах определяются выражением [49]

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + C\left(1 + \frac{2}{(e^x - 1)}\right) + D\left(1 + \frac{3}{(e^y - 1)} + \frac{3}{(e^y - 1)^2}\right). \qquad (3)$$

Взаимодействие двух фононов можно рассматривать, с одной стороны, как процесс рассеяния одной волны на периодических неоднородностях, создаваемых второй волной, а с другой стороны, как рассеяние двух частиц при их взаимодействии друг с другом. В результате взаимодействия фононов с частотами ω_1 и ω_2 возникает третий фонон с частотой $\omega_1 + \omega_2$. Его появление происходит в соответствии с законом сохранения энергии и импульса. Трехфононные процессы связаны с кубическими членами разложения потенциальной энергии. Вероятность четырехфононных и более процессов значительно меньше, чем трехфононных. Четырехфононные

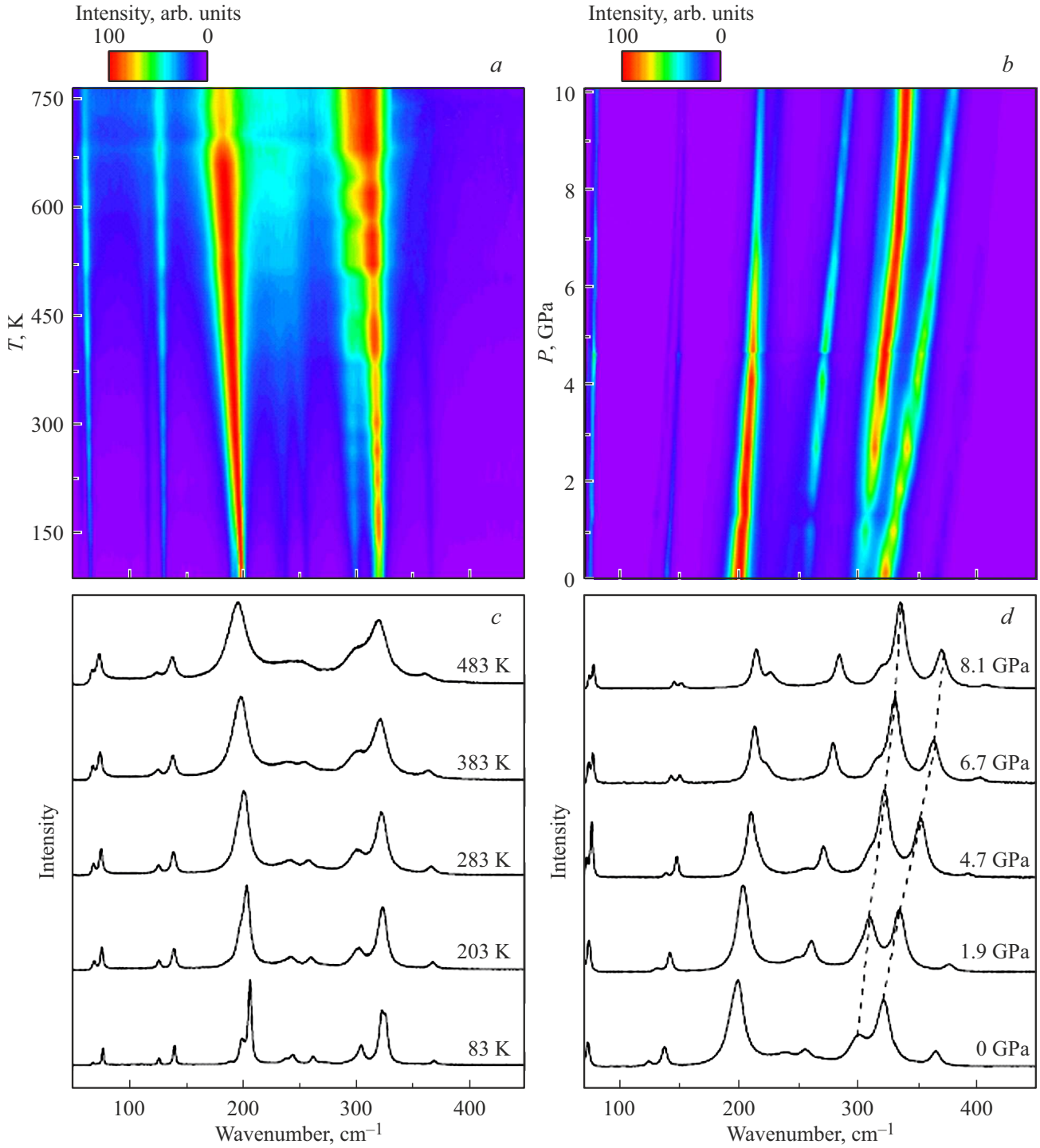

Рис. 5. Температурные (a) и барические (b) зависимости КР спектров кристалла KIn_5S_8 в диапазоне температур 83–773 K и давлении до $\sim$ 10 GPa. Спектры KIn_5S_8 при температуре 83, 203, 283, 383, 483 K (c) и давлении 0, 1.9, 4.7, 6.7, 8.1 GPa (d).

процессы должны играть важную роль при высоких температурах. При высоких температурах многофононные процессы следует учитывать при расчете теплового сопротивления [51]. На рис. 5, *a, b* представлены температурно-зависимые КР спектры KIn_5S_8. Согласно выражениям (2) и (3) были определены зависимости $\Delta\omega(T)$ и $\Gamma(T)$. Анализ показал, что трехфононный процесс в целом описывает сдвиг частоты фононных мод, но для точного описания температурной зависимости фононов необходим учет четырехфононного рассеяния. Однако интересно, что для ряда мод наблюдается преобладание четырехфононных процессов. Значения подгоночных параметров приведены в табл. 3. Аналогично положению линий, зависимость ширин спектральных линий также

Таблица 3. Сравнение основных длин связей (Å) в кристалле KIn_5S_8 по данным монокристальной рентгеновской дифракции (эксп.) кристалла KIn_5S_8 и по данным DFT расчета (расч.)

Связь	KIn_5S_8 (Эксп.)	KIn_5S_8 (Расч.)
K-S1	3.3110(16)	3.33176
K-S2	3.3569(18)	3.22512
In1-S1	2.6346(7)	2.64566
In1-S3	2.6088(4)	2.61361
In3-S4	2.4273(7)	2.44946
In2-S2	2.5903(6)	2.60233

очень хорошо соответствуют доминирующему трехфононному процессу, а вклад четырехфононного рассеяния менее значителен. Подгоночные параметры приведены в табл. 3. Отметим, что высокая плотность фононных состояний (PDOS) KIn_5S_8 в диапазоне $\sim 240-300\,\mathrm{cm}^{-1}$ (рис. 4) способствует четырехфононному рассеянию (табл. 3) в этом диапазоне частот.

Измерение КР спектров было выполнено в диапазоне давлений до $\sim 10\,\mathrm{GPa}$ для образца KIn_5S_8 (рис. 5, *c*, *d*). Структурных превращений в этом диапазоне до $\sim 10\,\mathrm{GPa}$ не наблюдается. Колебательные моды закономерно смещаются в высокочастотную область. Наблюдаются значительные изменения относительной интенсивности спектральных пиков в КР спектрах. Наиболее существенные изменения происходят в области $\sim 250-350\,\mathrm{cm}^{-1}$ (пунктирная линия на рис. 5, *d* показывает эти изменения), где сосредоточены коллективные колебания „моно-лестничного“ и „билестничного“ типа. При давлении $\sim 2\,\mathrm{GPa}$ интенсивность наиболее активных пиков в этом спектральном диапазоне практически выравнивается. При $\sim 10\,\mathrm{GPa}$ пики 299 и 321 для KIn_5S_8 полностью разрешаются. Довольно существенные изменения происходят также в спектральной области $\sim 200\,\mathrm{cm}^{-1}$, где обнаружены интенсивные линии. Также, с ростом давления, наблюдается „возгорание“ пиков 195 и $201\,\mathrm{cm}^{-1}$. Также наблюдается уменьшение их относительной интенсивности.

4.5. Термодинамические свойства

Для расчета термодинамических свойств материала требуется выйти за рамки гармонического приближения. Например, можно воспользоваться квазигармоническим приближением (QHA). В этом приближении коллективные колебания описываются набором гармонических осцилляторов, и, таким образом, статистическая сумма может быть выражена как аналитическая функция объема кристалла и температуры. Преимущество этого приближения заключается в том, что все равновесные

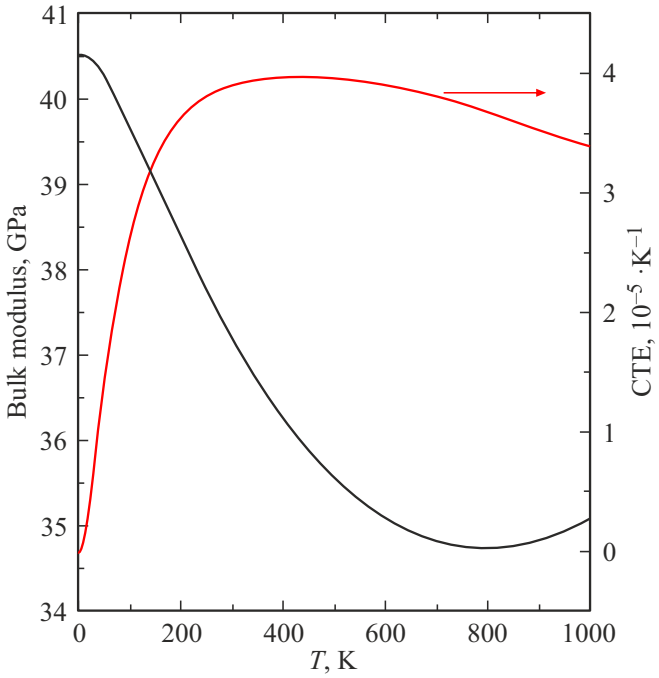

Рис. 6. Объемный модуль упругости (Bulk modulus) и коэффициент термического расширения (CTE), рассчитанные для кристалла KIn_5S_8 в диапазоне температур $0-1000\,\mathrm{K}$ в рамках QHA.

термодинамические свойства могут быть получены напрямую. Ранее, в работе [48] данная методика применялась для серии минералов и показала свою состоятельность при воспроизведении экспериментальных данных. В настоящей работе, в рамках QHA приближения были рассчитаны объемный модуль упругости (ОМУ) и коэффициент термического расширения (КТР) в диапазоне температур $0-1000\,\mathrm{K}$ (рис. 6).

Для KIn_5S_8 при $300\,\mathrm{K}$ получено значение КТР равное $3.90\cdot10^{-5}\,\mathrm{K}^{-1}$, что примерно в несколько раз превосходит по величине коэффициент теплового расширения чистого иттрия, при этом, полученное из расчетов значение модуля объемной упругости составило $37.23\,\mathrm{GPa}$ (сопоставимо по величине с упругими свойствами аморфного кремния), что указывает на определяющее влияние фононов на термодинамические свойства KIn_5S_8. Причем, транспортные свойства определяются взаимодействием фононов, которое выходит за рамки гармонического приближения.

Согласно многочисленным исследованиям [53–55], известно, что в температурно-зависимых КР спектрах кристаллических материалов наблюдаемые сдвиги фононных частот обусловлены сочетанием двух эффектов: во-первых, эффекта объемного расширения (неявного), который связан с изменениям межатомных расстояний и, следовательно, с силовыми константами связей; и, во-вторых, существует чисто температурный (явный) эффект, связанный с ангармоническим взаимодействием фононов и распадом на другие фононы при высоких тем-

Таблица 4. Параметры подгонки температурных зависимостей положений (ω) и ширин (Γ_{exp}) линий в КР спектре кристалла KIn_5S_8 в диапазоне температур 83–773 K; НП — неприводимое представление; ω_0, A, B, Γ_0, C, D подгоночные параметры согласно [52]

ω, cm^{-1}	НП	ω_0, cm^{-1}	A, cm^{-1}	B, cm^{-1}	Γ_{exp}, cm^{-1}	Γ_0, cm^{-1}	$C \cdot 10^{-2}$, cm^{-1}	$D \cdot 10^{-5}$, cm^{-1}
126	A	127.4	0.17	−0.017	4.2	1.3	0	0.45
140	A	141.4	−0.11	−0.008	4.4	1.0	0.45	0
195	A	201.2	−0.42	−0.07	9.2	4.4	2.0	1.0
201	A	209.6	−1.8	0	0.3	0.4	0.44	0
240	A	246.4	−1.15	−0.035	12.4	1.5	2.0	0
255	A	264.0	−1.05	−0.15	10.2	2.1	1.7	0.50
286	A	298.8	2.4	−0.4	–	–	–	–
299	A	305.4	−0.35	−0.4	12.6	2.7	3.0	0
321	A	322.5	−0.03	−0.14	14.7	1.9	3.3	−0.90
363	A	369.0	−0.3	−0.38	8.4	4.0	0.30	5.0

пературах (T). Для изотропного кристалла все описанное выше можно представить следующим выражением:

$$\left(\frac{\partial\omega_i}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial\omega_i}{V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial\omega_i}{T}\right)_V. \quad (4)$$

Переписав выражение (4) через сжимаемость (β) и коэффициент термического расширения (α), можно получить следующее (5):

$$\left(\frac{\partial\omega_i}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\beta(T)}{\alpha(T)}\right)\left(\frac{\partial\omega_i}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial\omega_i}{\partial T}\right)_V. \quad (5)$$

Модовый параметр Грюнайзена является мерой ангармонизма фононных мод и напрямую связан с силовыми константами третьего порядка [56,57]. Зависимость фононной частоты от давления выражается изотермическим параметром Грюнайзена $\gamma_{i,T}$, определяемым как:

$$\gamma_{i,T} = -\frac{1}{\beta\omega_i}\left(\frac{\partial\omega_i}{\partial P}\right)_T, \quad (6)$$

где β — сжимаемость. Аналогично, изобарный параметр Грюнайзена $\gamma_{i,P}$ выражается как:

$$\gamma_{i,P} = -\frac{1}{\alpha\omega_i}\left(\frac{\partial\omega_i}{\partial T}\right)_P. \quad (7)$$

В связи с этим выражение (5) можно переписать в виде:

$$\frac{1}{\omega_i}\left(\frac{\partial\omega_i}{\partial T}\right)_i = \alpha\gamma_{i,T} + \frac{1}{\omega_i}\left(\frac{\partial\omega_i}{\partial T}\right)_V. \quad (8)$$

При глобальном анализе структуры связей в кристаллической решетке полуэмпирический коэффициент η может быть определен как [56]:

$$\eta = \frac{\gamma_{iT}}{\gamma_{iP}}, \quad (9)$$

который представляет собой квазигармоническую фракцию материала. При $\eta < 0.5$ принято считать, что наблюдается значительное влияние ангармонизма на частоту фононов при температурах отличных от абсолютного нуля, а при $\eta \approx 1$ ($\gamma_{i,T} \approx \gamma_{i,P}$) считается, ангармонический вклад будет стремиться к нулю [56–58], а тепловое расширение описывается в приближении без учета взаимодействия фононов, что и есть гармоническое приближение. Наличие экспериментальных данных о зависимостях тепловых и барических спектральных параметров KIn_5S_8 позволяет анализировать динамику решетки кристалла. В табл. 4 для многих фононных мод KIn_5S_8 явный вклад ангармонизма преобладает над чистым объемом или неявным вкладом ангармонизма для КР-активных мод, для которых значения квазигармонической фракции в среднем $\eta \sim 0.3$. Предполагается, что наличие мод с ярко выраженным ангармонизмом, может свидетельствовать и об уменьшении теплопроводности, обусловленной фонон-фононным рассеянием.

Наличие соответствующих термодинамических характеристик позволило оценить тепловые свойства KIn_5S_8. Феноменологическое выражение для теплопроводности решетки, обусловленной фонон-фононным рассеянием, определяется как [59,60]:

$$\kappa_L = A\frac{\langle M\rangle\theta_D^3\delta}{\gamma_a^2 n^{2/3}T}, \quad (10)$$

где κ_L — теплопроводность кристаллической решетки, $\langle M\rangle$ — средняя атомная масса, n — количество атомов в элементарной ячейке, δ — объем на атом, T — температура, γ_a — средний параметр Грюнайзена для акустических ветвей, θ_D — температура Дебая, A — ве-

Таблица 5. Экспериментальные значения частот колебательных мод (ω) для кристалла KIn_5S_8 и их неприводимые представления; γ_{iT}, γ_{iP}, γ_{iV} — изотермический, изобарический и объемный параметры Грюнайзена (при $T = 300$ K); вклады термического расширения — $-\frac{\beta}{\alpha}\left(\frac{\partial\omega_i(T)}{\partial P}\right)_T$ и фонон-фононного взаимодействия $\left(\frac{\partial\omega_i(T)}{\partial T}\right)_V$ в общий ангармонизм $\left(\frac{\partial\omega_i(T)}{\partial T}\right)_P$; $\eta = \gamma_{iT}/\gamma_{iP}$

ω, cm^{-1}	НП	γ_{iT}	γ_{iP}	γ_{iV}	$\left(\frac{\partial\omega_i(T)}{\partial T}\right)_P$	Неявн. $-\frac{\beta}{\alpha}\left(\frac{\partial\omega_i(T)}{\partial P}\right)_T$	Явн. $\left(\frac{\partial\omega_i(T)}{\partial T}\right)_V$	η
140	*A*	0.71	0.96	0.25	−0.005	−0.004	−0.001	0.7
195	*A*	0.96	2.80	1.94	−0.021	−0.007	−0.015	0.3
201	*A*	0.77	2.87	2.10	−0.023	−0.006	−0.016	0.3
240	*A*	1.07	1.28	0.20	−0.012	−0.010	−0.002	0.8
255	*A*	0.45	3.06	2.61	−0.031	−0.004	−0.026	0.1
299	*A*	0.67	1.03	0.36	−0.012	−0.008	−0.004	0.7
321	*A*	0.86	0.77	−0.09	−0.010	−0.011	0.001	1.1
363	*A*	0.65	1.80	1.15	−0.026	−0.009	−0.016	0.4

личина, связанная с параметром Грюнейзена γ_a равная:

$$A = \frac{2.43 \cdot 10^6}{1 - \frac{0.514}{\gamma_a} + \frac{0.228}{\gamma_a^2}}. \qquad (11)$$

Среднее значение параметра Грюнайзена для акустических ветвей составило 0.90 для KIn_5S_8. Температура Дебая θ_D определяется путем аппроксимации температурной зависимости теплоемкости Cv. Таким образом, температура Дебая θ_D для KIn_5S_8 равна 82.5 K, параметр Грюнайзена для акустических ветвей γ_a найден равным 0.90. Используя выражение (10) для кристалла KIn_5S_8 было получено значение теплопроводности решетки при 300 K, равное рассчитано как 0.41 W/(mK).

Несмотря на то, что полученная величина теплопроводности с помощью эмпирического выражения (10) носит оценочный характер, она уже позволяет отнести KIn_5S_8 к классу материалов с низкой ионной проводимости и побудить исследователей к более глубокому изучению термодинамических свойств материала. Авторы планируют в дальнейшем провести более детальный расчет термодинамических свойств в достаточно ресурсоемком приближении релаксации времени, чему будет посвящена отдельная публикация.

5. Заключение

В рамках настоящей работы выполнен синтез кристаллов KIn_5S_8 раствор-расплавным методом. Принимая во внимание противоречия в данных о кристаллической структуре KIn_5S_8, используя отработанный подход, предполагающий искажение структуры вдоль векторов атомных смещений неустойчивой моды с мнимой частотой для KIn_5S_8 DFT расчеты указывают на несколько стабильных структур, а именно *P-1* (N 2), $P2_1$ (N 4), $P2_1/c$ (N 14). Проанализированы динамические свойства KIn_5S_8. Получены данные интерпретации на этой основе экспериментальных КР спектров. Комбинируя термические и барические данные КР спектроскопии кристалла KIn_5S_8 и используя подход, связанный с представлением общего ангармонизма (сдвиг частоты фонона при повышении температуры) на объемное расширение (неявный вклад) и фонон-фононное взаимодействие (явный вклад), показано, что для большинства фононных мод явный вклад ангармонизма преобладает над неявным для КР-активных мод (значения квазигармонической фракции $\eta \sim 0.3$). Оценки теплопроводности по феноменологическому выражению составило 0.41 W/(mK) при 300 K, что ниже, чем у соединений похожих классов (например, для $AgIn_5S_8$ $\kappa_L = 0.97$ W/(mK). Такие низкие значения теплопроводности уже при 300 K для простых кристаллических систем открывает широкие возможности для разработки эффективных термоэлектриков.

Благодарности

Работа выполнена с использованием вычислительных ресурсов суперкомпьютера ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Экспериментальные данные получены в ЦКП „Геоаналитик“ (Институт геологии и геохимии УрО РАН).

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда № 24-73-00009, https://rscf.ru/project/24-73-00009/.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] J.P. Heremans. Nature Phys. **11**, 990 (2015).
[2] R. Mittal, M. Gupta, S. Chaplot. Prog. Mater. Sci. **92**, 360 (2018).
[3] C.W. Li, J. Hong, A.F. May, D. Bansal, S. Chi, T. Hong, G. Ehlers, O. Delaire. Nature Phys. **11**, 1063 (2015).
[4] B. Wei, Q. Sun, C. Li, J. Hong. Sci. China Phys. Mech. Astron. **64**, 117001 (2021).
[5] M. Christensen, A.B. Abrahamsen, N.B. Christensen, F. Juranyi, N.H. Andersen, K. Lefmann, J. Andreasson, C.R. Bahl, B.B. Iversen. Nature Mater. **7**, 811 (2008).
[6] M. Balkanski, R. Wallis, E. Haro. Phys. Rev. B **28**, 1928 (1983).
[7] H.-J. Pang, L.-C. Chen, Z.-Y. Cao, H. Yu, C.-G. Fu, T.-J. Zhu, A.F. Goncharov, X.-J. Chen. J. Appl. Phys. **124**, 135102 (2018).
[8] B. Karki, R.D. Wentzcovitch, S. De Gironcoli, S. Baroni. Science **286**, 1705 (1999).
[9] A. Erba, M. Shahrokhi, R. Moradian, R. Dovesi. J. Chem. Phys. **142**, 204501 (2015).
[10] A.M. Medina-Gonzalez, P. Yox, Y. Chen, M.A. Adamson, B.A. Rosales, M. Svay, E.A. Smith, R.D. Schaller, K. Wu, A.J. Rossini et al. Chem. Mater. **34**, 7357 (2022).
[11] H. Yu, L.-C. Chen, H.-J. Pang, P.-F. Qiu, Q. Peng, X.-J. Chen. Phys. Rev. B **105**, 245204 (2022).
[12] M.D. Ward, E.A. Pozzi, R.P. Van Duyne, J.A. Ibers. J. Solid State Chem. **212**, 191 (2014).
[13] V. Winkler, M. Schlosser, A. Pfitzner, Z. Anorg. Allg. Chem. **641**, 549 (2015).
[14] H.-Y. Zeng, M.-J. Zhang, B.-W. Liu, N. Ye, Z.-Y. Zhao, F.-K. Zheng, G.-C. Guo, J.-S. Huang. J. Alloys Compd. **624**, 279 (2015).
[15] K. Feng, D. Mei, L. Bai, Z. Lin, J. Yao, Y. Wu. Solid State Sci. **14**, 1152 (2012).
[16] L. Isaenko, I. Vasilyeva, A. Merkulov, A. Yelisseyev, S. Lobanov. J. Cryst. Growth **275**, 217 (2005).
[17] L. Isaenko, A. Yelisseyev, S. Lobanov, V. Petrov, F. Rotermund, G. Slekys, J.-J. Zondy. J. Appl. Phys. **91**, 9475 (2002).
[18] L. Isaenko, A. Yelisseyev, S. Lobanov, A. Titov, V. Petrov, J.-J. Zondy, P. Krinitsin, A. Merkulov, V. Vedenyapin, J. Smirnova. Cryst. Res. Technol. **38**, 379 (2003).
[19] V. Atuchin, L. Isaenko, V. Kesler, S. Lobanov. J. Alloys Compd. **497**, 244 (2010).
[20] X. Lin, G. Zhang, N. Ye. Cryst. Growth Des. **9**, 1186 (2009).
[21] J. Yao, D. Mei, L. Bai, Z. Lin, W. Yin, P. Fu, Y. Wu. Inorg. Chem. **49**, 9212 (2010).
[22] J. Yao, W. Yin, K. Feng, X. Li, D. Mei, Q. Lu, Y. Ni, Z. Zhang, Z. Hu, Y. Wu. J. Cryst. Growth **346**, 1 (2012).
[23] D. Mei, W. Yin, L. Bai, Z. Lin, J. Yao, P. Fu, Y. Wu. Dalton Trans. **40**, 3610 (2011).
[24] M.-Y. Kim, W.-T. Kim, M.-S. Jin, S.-A. Park, S.-H. Choe, C.-I. Lee, S.-C. Hyun, C.-D. Kim. J. Phys. Chem. Solids **64**, 625 (2003).
[25] B. Tagiev, S. Abushov, O. Tagiev. J. Appl. Spectrosc. **77**, 115 (2010).
[26] Y. Begum, S. Khan, A.H. Reshak, A. Laref, Z. Amir, G. Murtaza, J. Bila, M.R. Johan, T.H. Al-Noor. Int. J. Energy Res. **45**, 4014 (2021).
[27] D. Friedrich. Synthese, Strukturchemie, Eigenschaften und Hochtemperaturverhalten neuer Chalkogenogallate der schweren Alkalimetalle, диссертация (2018).
[28] H. Deiseroth. Z. Kristallogr. **177**, 307 (1986).
[29] H. Deiseroth, C. Reiner. Z. Anorg. Allg. Chem. **624**, 1839 (1998).
[30] A. Jain, S.P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W.D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder et al. APL Mater. **1**, 011002 (2013).
[31] Д.А. Чареев. Кристаллография **61**, 475 (2016).
[32] Д.А. Чареев, О.С. Волкова, Н.В. Герингер, А.В. Кошелев, А.Н. Некрасов, В.О. Осадчий, О.Н. Филимонова. Кристаллография **61**, 652 (2016).
[33] V. Petříýek, M. Dušek, L. Palatinus. Z. Kristallogr. **229**, 345 (2014).
[34] X. Chen, B. Zhao, T. Tang, X. Yin, R. Li, D. Han. J. Chem. Thermodyn. **163**, 106592 (2021).
[35] G. Kresse, J. Hafner. Phys. Rev. B **49**, 14251 (1994).
[36] G. Kresse, J. Furthmüller. Comput. Mater. Sci. **6**, 15 (1996).
[37] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
[38] P.E. Blöchl. Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
[39] G. Kresse, D. Joubert. Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
[40] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
[41] M. Ferrero, M. Rérat, B. Kirtman, R. Dovesi. J. Chem. Phys. **129**, 244110 (2008).
[42] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman. WIREs Comput. Mol. Sci. **8**, e1360 (2018).
[43] M.F. Peintinger, D.V. Oliveira, T. Bredow. J. Comput. Chem. **34**, 451 (2013).
[44] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke. Phys. Rev. Lett. **100**, 136406 (2008).
[45] A. Togo, L. Chaput, T. Tadano, I. Tanaka. J. Phys.: Condens. Matter **35**, 353001 (2023).
[46] A. Togo, I. Tanaka. Scripta Mater. **108**, 1 (2015).
[47] Е.М. Рогинский, Ю.Ф. Марков, А.И. Лебедев. ЖЭТФ **155**, *5*, 855 (2019).
[48] Е.М. Рогинский, А.В. Савин, Е.А. Панкрушина. ФТТ **67**, *5*, 823 (2025).
[49] G.H. Wolf, R. Jeanloz. J. Geophys. Res. **89**, 7821 (1984).
[50] N.P. Salke, M. Gupta, R. Rao, R. Mittal, J. Deng, X. Xing. J. Appl. Phys. **117**, 155901 (2015).
[51] Y. Joshi, M. Tiwari, G. Verma. Phys. Rev. B **1**, 642 (1970).
[52] P. Klemens. Phys. Rev. **148**, 845 (1966).
[53] F. Cerdeira, F. Melo, V. Lemos. Phys. Rev. B **27**, 7716 (1983).
[54] E. Sarantopoulou, C. Raptis, S. Ves, D. Christofilos, G. Kourouklis. J. Phys.: Condens. Matter **14**, 8925 (2002).
[55] L.-C. Chen, Z.-Y. Cao, H. Yu, B.-B. Jiang, L. Su, X. Shi, L.-D. Chen, X.-J. Chen. Appl. Phys. Lett. **113**, 251902 (2018).
[56] I.R. Amaral, D.M. Vasconcelos, A.G. Souza Filho, V.V. Oliveira, R.S. Alencar, A.S. de Menezes, R.L. Lobato, L.A. Montoro. J. Raman Spectrosc. **54**, 781 (2023).
[57] G. Lucazeau. J. Raman Spectrosc. **34**, 478 (2003).
[58] R. Zallen, E. Conwell. Solid State Commun. **31**, 557 (1979).
[59] G.A. Slack. J. Phys. Chem. Solids **34**, 321 (1973).
[60] D.T. Morelli, G.A. Slack. High Lattice Thermal Conductivity Solids. In: Shindé, S.L., Goela, J.S. (eds) High Thermal Conductivity Materials. Springer, New York (2006). P. 37–68

Редактор Ю.Э. Китаев