

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2533>

Поступила в редакцию 11.02.2020

Принята к публикации 15.03.2020

Опубликована онлайн 25.03.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 536.21, 549.08

Исследование теплопроводности PbS, CuFeS₂, ZnS

© 2020 П. А. Попов^a, С. В. Кузнецов^a, А. А. Круговых^a, Н. В. Митрошенков^a,
С. С. Балабанов^b, П. П. Федоров^{в,с}

^aБрянский государственный университет им. И. Г. Петровского,
ул. Бежицкая, 14, Брянск 241036, Российская Федерация

^bИнститут химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН,
ул. Троицкая, 49, Нижний Новгород 603137, Российская Федерация

^сИнститут общей физики им. А. М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, 119991 Москва, Российская Федерация

Аннотация

Знание величины коэффициента теплопроводности полупроводникового материала необходимо для оценки возможности использования его в качестве термоэлектрика. Абсолютным стационарным методом продольного теплового потока в интервале 50–300 К исследована теплопроводность природных минералов галенита (PbS), халькопирита (CuFeS₂), а также керамики ZnS.

Образцы были однородными, имели малое содержание примесей (химический состав образцов контролировался рентгенофлуоресцентным методом) и характеризовались высокими значениями удельного электрического сопротивления ($\rho > 9 \cdot 10^{-2}$ Ом·м при комнатной температуре). Это соответствует электронной составляющей теплопроводности $k_e < 1 \cdot 10^{-4}$ Вт/(м·К). Результаты измерений теплопроводности представлены графически и в табулированном виде. Все зависимости являются убывающими. Величины теплопроводности (Вт/(м·К)) при 50 К составляют 10.9 для PbS, 62 для CuFeS₂ и 73–98 для ZnS. При 300 К соответствующие величины равны 2.48, 10.5 и 18.6–18.8 Вт/(м·К).

Все исследованные материалы значительно хуже проводят тепло, чем пирит FeS₂. Проведено сравнение полученных данных с литературными. Температурная зависимость теплопроводности галенита является слабой, его низкая теплопроводность благоприятна для термоэлектрических приложений.

Выявленная в настоящей работе теплопроводность халькопирита оказалась наивысшей из соответствующих литературных данных. Высокая теплопроводность сульфида цинка коррелирует с ее широкой вариабельностью в зависимости от структурных особенностей материала. Рассчитаны температурные зависимости средней длины свободного пробега фононов. Оцененные для температуры плавления значения этой характеристики для PbS и особенно для ZnS значительно превосходят размеры элементарной кристаллической ячейки, что необычно.

Ключевые слова: минерал, галенит, халькопирит, керамика, сульфид цинка, теплопроводность, температурная зависимость.

Источник финансирования: Исследование выполнено в рамках и при поддержке госзадания № 3.8326.2017/8.9 с использованием оборудования ЦКП Брянского госуниверситета/

Для цитирования: Попов П. А., Кузнецов С. В., Круговых А. А., Митрошенков Н. В., Балабанов С. С., Федоров П. П. Исследование теплопроводности PbS, CuFeS₂, ZnS. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(1): 97–105. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2533>

✉ Федоров Павел Павлович, e-mail: ppfedorov@yandex.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Сульфиды представляют собой обширный класс соединений с полупроводниковым характером электропроводности [1]. Знание величины коэффициента теплопроводности необходимо для определения области применения твердотельного материала, в том числе в качестве термоэлектрика [2]. Особенность этой характеристики заключается в значительной вариабельности в зависимости от температуры, примесного состава и структурных особенностей материала. Существующие теоретические представления о процессах теплопереноса не позволяют делать надежные и точные априорные оценки теплопроводности, и единственным надежным методом ее определения является экспериментальный.

К настоящему времени известен ряд экспериментальных работ по исследованию теплопроводности пирита (FeS₂) [3], галенита (PbS) [4–9], халькопирита (CuFeS₂) [10–14], сульфида цинка [15–19]. Полученные в этих работах результаты широко варьируются как по абсолютной величине теплопроводности, так и по характеру ее температурной зависимости.

Целью настоящей работы является независимое исследование температурной зависимости теплопроводности природных минералов галенита и халькопирита (Уральский регион), а также синтетической керамики сульфида цинка.

2. Экспериментальная часть

Теплопроводность в интервале температур 50–300 К измерялась абсолютным стационарным методом продольного теплового потока. Экспериментальная аппаратура и методика изме-

рений описаны в [20]. Образцы PbS и CuFeS₂ имели размеры, близкие к 9×9×24 мм, см. рис. 1, 2, ZnS – 5×5×40 мм. Погрешность определения величины теплопроводности была не хуже ± 5 %.

Химический состав образцов контролировался рентгенофлуоресцентным методом на приборе «СУР-01 Реном». Анод рентгеновской трубки был медным, напряжение на ней 30 кВ, сила тока 4800 мкА. Использовался ванадиевый фильтр (100 мкм).

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-7 с кобальтовым анодом трубки ($\lambda_m = 1.79021 \text{ \AA}$).

Образец PbS был вырезан из однородного, монокристаллического куска минерала галенита (см. фото на рис. 1) массой около 0.5 кг. Исследование химического состава не выявило наличия примесей с точностью 0.01 вес. %. по отношению к Pb. Измеренное при комнатной температуре удельное сопротивление оказалось равным $\rho = 9 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}\cdot\text{м}$. Это достаточно высокая величина, чтобы оцененную с использованием закона Видемана–Франца–Лоренца электронную составляющую теплопроводности $k_e < 1 \cdot 10^{-4} \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ можно было считать пренебрежимо малой по сравнению с экспериментально определенной.

Образец CuFeS₂ (см. фото на рис. 2) был вырезан из однородного монокристаллического куска халькопирита. Порошковая рентгеновская дифрактограмма этого образца приведена на рис. 3. Она практически идентична дифрактограммам, полученным в [13].

Результаты исследования химического состава образца халькопирита представлены в табл. 1. Пробы брались с различных участков образца.



Рис. 1. Фотография монолита галенита с вырезанной заготовкой образца



Рис. 2. Фотография монолита халькопирита с вырезанной заготовкой образца

Таблица 1. Содержание (вес. %) химических элементов в образце халькопирита

| Элемент | Номер пробы | | | |
|---------|-------------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Fe | 35.03 | 40.29 | 39.97 | 38.09 |
| Cu | 60.61 | 59.48 | 59.71 | 60.98 |
| Zn | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.359 |
| Ar | 0.213 | 0.107 | 0.325 | 0.338 |
| Mn | 0.151 | 0.117 | 0.00 | 0.280 |

Можно видеть малое отклонение от однородности химического состава и невысокое содержание примесей. Удельное сопротивление и электронная составляющая теплопроводности при комнатной температуре были близкими к определенным для галенита.

Один из образцов сульфида цинка (ООО «ПромЛаб», г. Нижний Новгород, Россия) получен методом химического осаждения из газовой фазы по реакции паров цинка и сероводорода. Вырезанный образец для измерения теплопроводности имел размеры $5 \times 5 \times 40$ мм, его длинная ось была перпендикулярна направлению роста материала. Сульфид цинка квалификации FLIR-grade относится к особо чистым веществам (химическая чистота по примесям металлов 6N), его электропроводность, соответственно, очень мала. Средний размер зерна порядка 10 мкм, плотность более 99.99 % от теоретической. Материал предназначен для оптических приме-

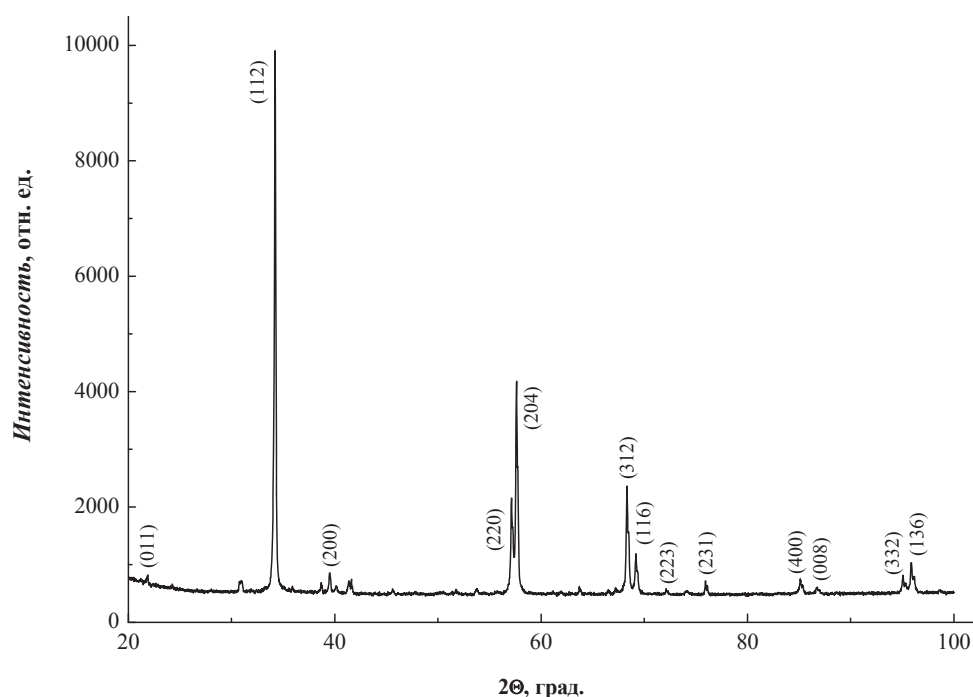
нений в ИК-технике и обладает прозрачностью в области 1–13 мкм. В видимом диапазоне ZnS рассеивает излучение, из-за присутствия наряду с кубической фазой сфалерита незначительного количества гексоганальной фазы вюрцита.

Второй образец сульфида цинка был предоставлен А. Г. Солдатовым (Минск, Беларусь, НПЦ по материаловедению). После изготовления для измерений он имел размеры $8 \times 6 \times 20$ мм. Электропроводность была пренебрежимо малой.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 4 представлен график температурной зависимости теплопроводности $k(T)$ образца галенита. Здесь же для сравнения приведены результаты, полученные авторами других работ (координаты точек $k(T)$ получены методом оцифровки изображенных графиков).

Видно, что в области азотных температур наши значения $k(T)$ близки к полученным для одного из синтезированных кристаллических («few single crystals») образцов в [9]. Однако они значительно уступают данным [4]. Известно [21], что низкотемпературная теплопроводность особенно чувствительна к различного рода структурным особенностям материала. Важно отметить, что экстраполяция в область $T > 600$ К наших данных (пунктир на рис. 4 дает практическое совпадение с данными [5, 6]). Это позволяет оценивать последние как характерные для кристаллической матрицы PbS.

**Рис. 3.** Порошковая дифрактограмма образца халькопирита

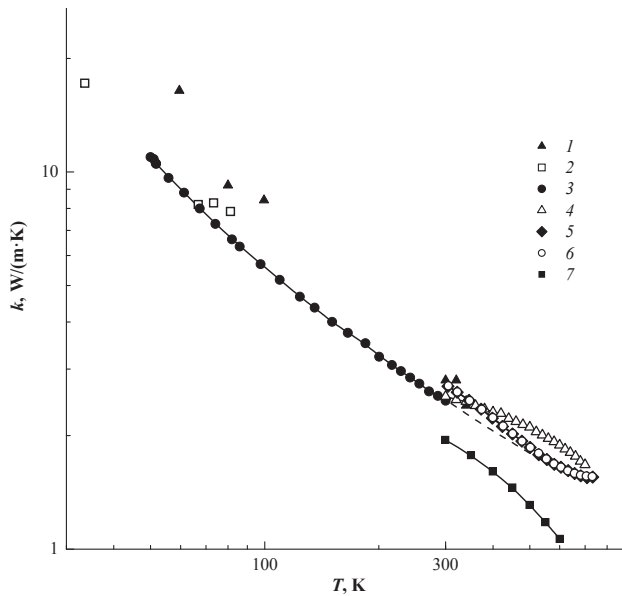


Рис. 4. Температурная зависимость теплопроводности галенита: [4] (1), [9] (2), наши данные (3), [8] (4), [6] (5), [5] (6), [7] (7)

Кривая $k(T)$, полученная в [7], загибается вниз. И в области самых высоких температур при описании поведения теплопроводности функцией $k(T) \sim T^n$ значение параметра $n > 1.1$, что представляется сомнительным, особенно с учетом очень низких значений теплопроводности. В указанной работе теплопроводность определялась из температуропроводности с использованием температурной зависимости теплоемкости, рассчитанной из теории Дебая. Однако хорошо известно, что реальное поведение теплоемкости многих соединений существенно отличается от дебаевского. Действительно, как показано в [22, 4], теплоемкость PbS круто растет при повышении температуры до комнатной и продолжает расти вплоть до температуры плавления [23].

При определении поведения теплопроводности авторами [8] использовались собственные данные по теплоемкости, которые, на наш взгляд, вызывают сомнения. С этим обстоятельством мы связываем загибание вниз кривой $k(T)$, полученной в указанной работе.

На рис. 5 приведен график температурной зависимости средней длины свободного пробега фононов $l(T)$ в галените. Она определялась из дебаевского выражения

$$k = C \cdot v \cdot l / 3, \quad (1)$$

где C – теплоемкость единицы объема, v – средняя скорость распространения фононов (звука). Фононную модель теплопередачи условно мож-

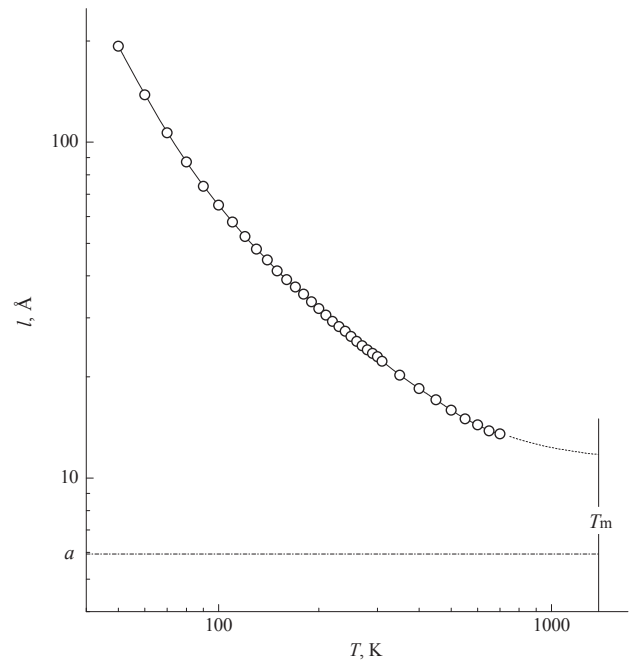


Рис. 5. Температурная зависимость средней длины свободного пробега фононов в PbS

но использовать не только для монокристаллов, но и для существенно разупорядоченных сред. При расчетах использовались наши данные по теплопроводности, их экстраполяция в область высоких температур, данные по теплоемкости из [4] и [23]. В качестве средней скорости звука была принята величина $v = 2040$ м/с из [5].

Можно видеть, что температурная зависимость $l(T)$ является сравнительно слабой. В интервале температур 50–300 К величина l изменяется только на один порядок. Такое поведение $l(T)$ свидетельствует о значительном проявлении фононного рассеяния, характерного для поликристаллического состояния материала. В области температуры плавления полученная экстраполяцией величина l в 2 раза превосходит параметр кристаллической ячейки PbS. Заметим, что для многих монокристаллов с различными матричным химическим составом и структурой минимальная величина l , определенная аналогичным образом, близка к параметру ячейки или сравнима со средним междоузельным расстоянием в кристалле [24, 25]. Объяснение полученного большого значения l_{\min} галенита представляется затруднительным. Как следует из уравнения (1), ограничения в выборе составляющих теплоемкости, эффективных для теплопереноса, могут привести лишь к увеличению рассчитываемых значений l . Отмечаемый в [5, 6] биполярный вклад в измеряемую теплопроводность PbS, в случае нашего образца с ма-

лым содержанием примесей должен быть пренебрежимо малым.

Результаты измерений теплопроводности халькопирита представлены на рис. 6. Для сравнения здесь же приведены данные других авторов (координаты точек $k(T)$ получены оцифровкой графиков на рисунках).

Видно, что имеющиеся в настоящее время сведения по теплопроводности халькопирита существенно различаются. Исследованный нами природный образец при температурах ниже комнатной имеет значительно более высокую теплопроводность (рис. 6, кривая 1), чем другие – синтезированные. С учетом малого содержания примесей это однозначно свидетельствует о меньшей степени разупорядоченности структуры. Температурное поведение нашего графика $k(T)$ близко к установленному в [12] (кривая 4).

Замедление убывания зависимости $k(T)$, выявленной в [11] (кривая 2), по-видимому, связано с нерешеточным вкладом в теплопроводность. В работе [13] исследовался образец халькопирита, синтезированный методом плавления-отжига-спекания (melting-annealing-sintering process), с атомным соотношением Fe/Cu, равным 1.005. Для расчета теплопроводности из измеренной температуропроводности использовалась теплоемкость, определенная по закону Дюлонга и Пти ($\text{Const}(T)$). На самом деле теплоемкость халькопирита с температурой растет. По данным [26] она близка к предельной величине $3R \times 4 = 100$ Дж/(моль·К) уже при комнатной температуре – далекой от температуры плавления – и продолжает круто расти. Эти данные хорошо согласуются с высокотемпературными, полученными в [27]. Возможно, в связи с этим график $k(T)$ авторов [13] (кривая 6 на нашем рис. 6) с выбранным масштабом имеет необычную форму, а именно круто загибается вниз. В области комнатной температуры показатель степени n в выражении $k(T) \sim T^{-n}$ больше единицы, а при самых высоких температурах $n > 2$.

Очень близкими к данным [13] являются результаты исследования теплопроводности образца с составом $\text{Cu}_{25.43}\text{Fe}_{25.66}\text{S}_{48.91}$ [14] (кривая 5). В данной работе авторы брали в расчет экспериментально определенную температурную зависимость теплоемкости. Но численные данные по теплоемкости в статье не приводятся.

Возможным вариантом объяснения сообщаемого в [13, 14] сильного снижения высокотемпературной теплопроводности является приближение к области температуры Нееля $T_N = 823$ К [28,29].

Авторами работы [10] исследовался поликристалл, не прошедший законченной процедуры отжига после синтеза. Стеклоподобный характер температурной зависимости теплопроводности (кривая 3) связывают с неомогенностью образца. Но расположение двух точек $k(T)$ вблизи комнатной температуры вызывает вопросы о возможных изменениях в экспериментальной методике или качестве образца, а также о виде возможного экстраполяционного участка графика в область повышенных температур.

На рис. 7 приведен график температурной зависимости средней длины свободного пробега фононов в исследованном нами образце халькопирита в соответствии с выражением (1). В расчет брались calorиметрические данные из [26,27]. В качестве средней скорости фононов была принята величина $v = 2867$ м/с, определенная в [13].

Замедление роста $l(T)$ при понижении температуры от $T = 100$ К демонстрирует проявление фонон-дефектного рассеяния. В области комнатной температуры величина $l(T)$ убывает быстро, а именно пропорционально $T^{-1.6}$. Экстраполяция графика в область температуры плавления CuFeS_2 дает величину l_{\min} , промежуточную меж-

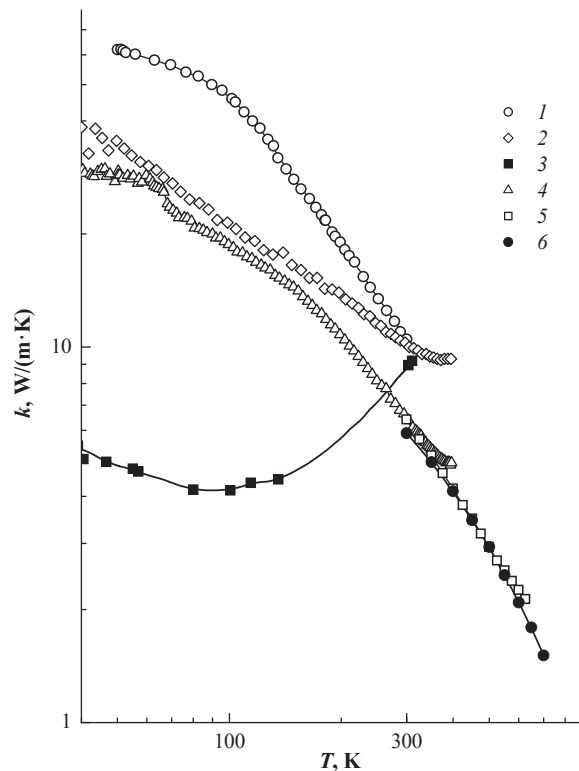


Рис. 6. Температурная зависимость теплопроводности халькопирита: наши данные (1), [11] (2), [10] (3), [12] (4), [14] (5), [13] (6)

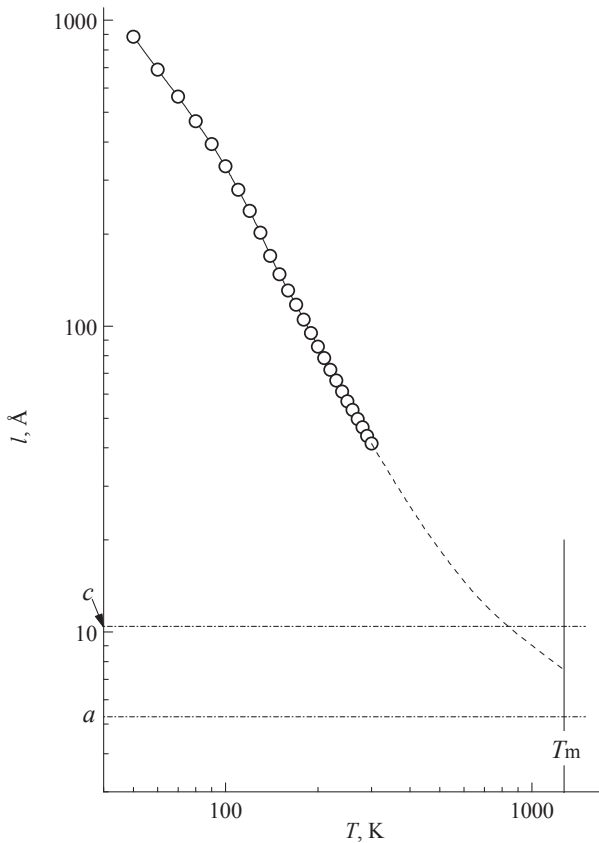


Рис. 7. Температурная зависимость средней длины свободного пробега фононов в халькопирите

ду значениями параметров a и c кристаллической решетки этого соединения.

Результаты измерения теплопроводности двух образцов ZnS представлены графически на рис. 8. Здесь же приведены данные по теплопроводности сульфида цинка других авторов (использовались численные данные [16,17], в остальных случаях координаты точек $k(T)$ получены оцифровкой кривых, представленных на рисунках в статьях).

Значительные различия приведенных графиков свидетельствуют о сильной чувствительности теплопроводности ZnS к примесному составу и структурным особенностям материала. Выше других расположены кривые $k(T)$ для монокристаллических образцов ZnS, исследованных в работах [15,18]. Исходя из несколько более высокой теплопроводности в области самых низких исследованных температур, можно утверждать, что образец Лугуевых [18] (рис. 8, кривая 1) имел более высокое совершенство структуры. Более того, поликристаллический образец ZnS [18] также демонстрирует (кривая 2) более высокую низкотемпературную теплопроводность, чем монокристалл Слэка [15] (кривая 3). В свя-

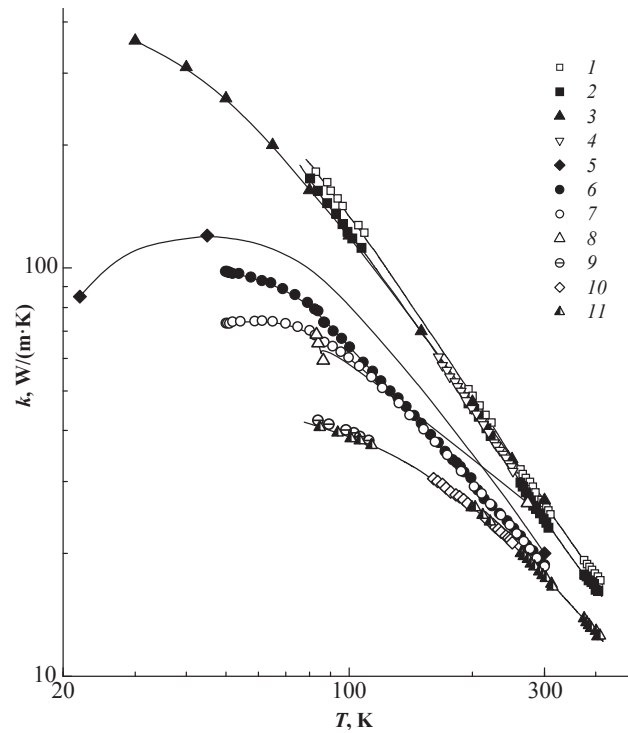


Рис. 8. Температурная зависимость теплопроводности ZnS: [18] (1), (2), (4), (9), (10), (11), [15] (3), [17] (5), наши данные (6) и (7), [16] (8)

зи с этим отметим, что фононное рассеяние на границах кристаллических зерен с кубической симметрией может быть несущественным даже при субатомных температурах [30]. В работе [16] объектом исследования был природный минерал сфалерита, с чем можно связать особенность полученной зависимости $k(T)$.

Что касается наших образцов, то их кривые $k(T)$ расположены между графиками для монокристалла, исследованного Крюгером [17] (кривая 5), и пористых поликристаллов из [18] (кривые 9, 10, 11). На полученных нами графиках $k(T)$ присутствуют признаки выхода их на низкотемпературный максимум. Известно, что с увеличением дефектности структуры этот максимум снижается и смещается обычно в сторону более высоких температур [21].

Меньшую низкотемпературную теплопроводность образца производства ООО «ПромЛаб» (кривая 7), с учетом его химической чистоты, можно объяснить фононным рассеянием вследствие присутствия в нем гексоганальной фазы вюрцита.

На рис. 9 изображен график температурной зависимости средней длины свободного пробега фононов $l(T)$ в этом образце. В расчет брались calorиметрические данные из [31], в качестве средней скорости звука была принята величи-

на $v = 2.86$ км/с, рассчитанная с использованием упругих модулей из [32].

Видно, что в интервале температур 100–300 К полученная зависимость удовлетворительно описывается степенной функцией $T^{-1.61}$. При этом в области комнатной температуры значение l остается значительным (~ 102 Å). Заметим, что это в 2 раза меньше определенной в [18] другим способом величины l при условии различия в теплопроводности только в ~ 1.5 раза. Экстраполяция нашего графика $l(T)$ в область температуры плавления ZnS дает величину l_{\min} , почти в 4 раза превышающую параметр решетки a . Эта обстоятельство указывает, по-видимому, на особенности фонов-фононного взаимодействия в данном соединении.

Данные табл. 2 демонстрируют резкое различие в величинах коэффициента теплопроводности исследованных соединений. Следует отметить высокую величину теплопроводности халькопирита, которая свидетельствует об упорядоченном расположении катионов в решетке. Привлекают внимание очень низкие величины теплопроводности галенита, необычные для соединения с простой решеткой (типа хлорида натрия). Это обстоятельство привлекает внимание для разработки термоэлектрических материалов. Высокая теплопроводность сульфида цинка благоприятствует его использованию в фотонике.

4. Заключение

Таким образом, получены экспериментальные данные, существенно дополняющие представления о теплопроводности природных минералов халькопирита и галенита, а также синтетической керамики сульфида цинка. Эти данные свидетельствуют о принципиальной перспективности природных источников сырья для приборостроения. Низкая теплопроводность галенита благоприятна для термоэлектрических приложений этого материала. С другой стороны, выявлена широкая вариабельность коэффици-

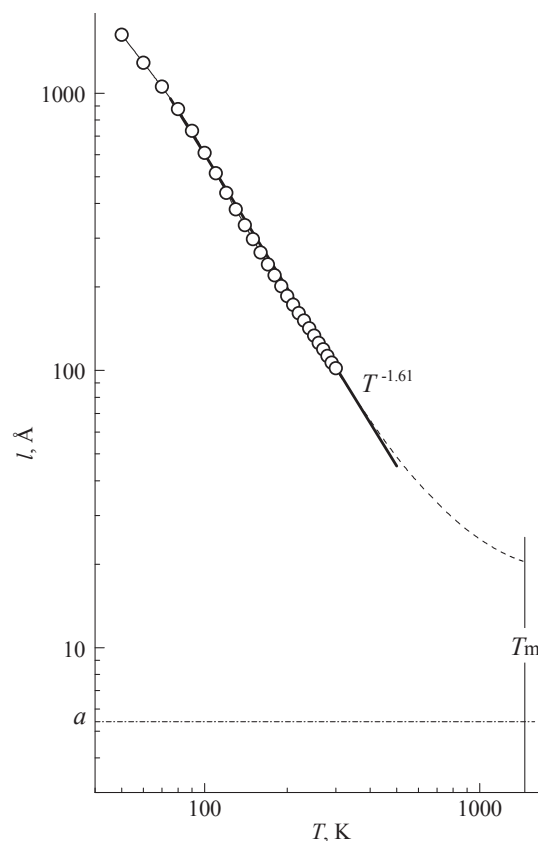


Рис. 9. Температурная зависимость средней длины свободного пробега фононов в образце ZnS

ента теплопроводности этих соединений в зависимости от состояния материала. В дальнейшем планируется расширение исследований теплопроводности природных минералов сульфидов из различных месторождений.

Благодарности

Авторы благодарят А. Г. Солдатову за предоставление образца ZnS для исследований.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Таблица 2. Значения теплопроводности исследованных сульфидов при различных температурах

| T, К | PbS | CuFeS ₂ | ZnS «ПромЛаб» | ZnS (Минск) | FeS ₂ [3] |
|------|------|--------------------|---------------|-------------|----------------------|
| 50 | 10.9 | 62 | 73.2 | 98 | 900 |
| 100 | 5.6 | 46.5 | 60.0 | 64 | 207 |
| 150 | 4.02 | 27.8 | 40.9 | 41.6 | 106 |
| 200 | 3.27 | 18.8 | 29.5 | 30.0 | 73 |
| 250 | 2.79 | 13.6 | 23.1 | 23.3 | 58 |
| 300 | 2.48 | 10.5 | 18.6 | 18.8 | 48 |

Список литературы

1. Самофалова Т. В., Семенов В. Н., Нитута А. Н., Звягина О. В., Проскурина Е. Ю. Синтез и свойства пленок системы CdS–ZnS, легированных ионами меди. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2018;20(3):452–459. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/582>
2. Иоффе А. Ф., Иоффе А. В. Теплопроводность твердых растворов полупроводников. *ФТТ*. 1960; 2(5): 781–792. Режим доступа: <http://books.e-heritage.ru/book/10085074>
3. Попов П. А., Федоров П. П., Кузнецов С. В. Теплопроводность кристаллов пирита FeS₂ в интервале температур 50–300 К. *Кристаллография*. 2013;58(2): 314–316. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0023476113020227>
4. Wei L., Chen J.-F., He Q.-Y., Teng W. Study of lattice thermal conductivity of PbS. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;584: 381–384. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.081>
5. Pei Y.-l., Liu Y. Electrical and thermal transport properties of Pb-based chalcogenides: PbTe, PbSe, and PbS. *Journal of Alloys and Compounds*. 2012;514: 40–44. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.10.036>
6. Zhao L. D., Lo Sh., He J., Li H., Biswas K, Androulakis J., Wu C.-I., Hogan T. P., Chung D.-Y., Dravid V. P., Kanatzidis M. G. High performance thermoelectrics from earth-abundant materials: enhanced figure of merit in PbS by second phase nanostructures. *J. Am. Chem. Soc.* 2011;133: 20476–20487. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja208658w>
7. Zhang H., Wang H., Zhu H., Li H., Su T., Li Sh., Hu M., Fan H. Hydrothermal synthesis and thermoelectric properties of PbS. *Materials Science-Poland*. 2016;34(4): 754–759 DOI: <https://doi.org/10.1515/msp-2016-0098>
8. El-Sharkawy A. A., Abou El-Azm A. M., Kenawy M. I., Hillal A. S., Abu-Basha H. M. Thermophysical properties of polycrystalline PbS, PbSe, and PbTe in the temperature range 300–700 K. *Int. J. Thermophys.* 1983;4(3): 261–269. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00502357>
9. Greig D. Thermoelectricity and thermal conductivity in the lead sulfide group of semiconductors. *Phys. Rev.* 1960;120(2): 358–365. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.120.358>
10. Попов В. В., Кижаев С. Ф., Рудь Ю. В. Магнитные и тепловые свойства CuFeS₂ при низких температурах. *ФТТ*. 2011;53(1): 70–74. Режим доступа: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/1283>
11. Tsujii N., Mori T. High thermoelectric power factor in a carrier-doped magnetic semiconductor CuFeS₂. *Appl. Phys. Express*. 2013;6(4): 043001–4. DOI: <https://doi.org/10.7567/APEX.6.043001>
12. Tsujii N. Possible enhancement of thermoelectric properties by use of a magnetic semiconductor: carrier-doped chalcopyrite Cu_{1-x}Fe_{1+x}S₂. *J. Electron. Mater.* 2013;42(7): 1974–1977. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11664-013-2485-3>
13. Li Y., Zhang T., Qin Y., Day T., Snyder G.J., Shi X., Chen L. Thermoelectric transport properties of diamond-like Cu_{1-x}Fe_{1+x}S₂ tetrahedral compounds. *Journal of Applied Physics*. 2014;116: 203705–8. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4902849>
14. Xie H., Su X., Yan Y., Liu W., Chen L., Fu J., Yang J., Uher C., Tang X. Thermoelectric performance of CuFeS_{2+x} composites prepared by rapid thermal explosion. *NPG Asia Mater.* 2017;9: e390(12). DOI: <https://doi.org/10.1038/am.2017.80>
15. Slack G. A. Thermal conductivity of II-VI compounds and phonon scattering by Fe²⁺ Impurities. *Physical Review*. 1972;6(10): 3791–3800. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.6.3791>
16. Eucken A., Kuhn G. New Measurement of heat of conductivity of solid crystalline substances at 0° and –190 °C. *Z. Physik. Chem. A*. 1928;134(1): 193–219. DOI: <https://doi.org/10.1515/zpch-1928-13416>
17. Krüger R. Wärmeleitfähigkeit und spezifische Wärmekapazität von ZnS und CdS im Temperaturbereich von 20 K bis 300 K. *Thesis*. Technische Universität Berlin; 1969. 93 p. (in German).
18. Лугуева Н. В., Лугуев С. М. Влияние особенностей структуры на теплопроводность поликристаллического сульфида цинка. *ФТТ*. 2002;44(2): 251–256. Режим доступа: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/39377>
19. Лугуева Н. В., Лугуев С. М. Влияние дефектов структуры на теплопроводность поликристаллов ZnS, ZnSe, CdTe. *ТВТ*. 2004;42(1): 58–63. Режим доступа: https://elibrary.ru/download/elibrary_17703022_31991555.PDF
20. Popov P. A., Sidorov A. A., Kul'chenkov E. A., Anishchenko A. M., Avetisov I. Sh., Sorokin N. I., Fedorov P. P. Thermal conductivity and expansion of PbF₂ single crystal. *Ionics*. 2017;23(1): 233–239. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1802-2>
21. Берман П. *Теплопроводность твердых тел*. М.: Мир; 1979. 286 с. (Berman R., *Thermal Conduction in Solids*, Oxford: Clarendon; 1976. 193 p.)
22. Parkinson D. H., Quarrington J. E. The molar heats of lead sulphide, selenide and telluride in the temperature range 20°K to 260°K. *Proceedings of the Physical Society. Section A*. 1954;67(7): 569–579. DOI: <https://doi.org/10.1088/0370-1298/67/7/301>
23. Blachnik R., Igel R. Thermodynamische eigenschaften von IV–VI-verbindungen: bleichalkogenide/thermodynamic properties of IV–VI-compounds: Leadchalcogenides. *Z. Naturforsch.* 1974;29B: 625–629. DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-1974-9-1012>
24. Попов П. А., Матовников А. В., Моисеев Н. В., Бучинская И. И., Каримов Д. Н., Сорокин Н. И., Сульянова Е. А., Соболев Б. П., Крутов М. А. Тепло-

физические характеристики кристаллов твердого раствора $\text{Pb}_{0.679}\text{Cd}_{0.321}\text{F}_2$. *Кристаллография*. 2015;60(1): 111–115. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0023476115010178>

25. Попов П. А. Теплопроводность твердотельных оптических материалов на основе неорганических оксидов и фторидов. *Дисс. ... док. ф.-м. н. М.*: МГТУ им. Баумана; 2015. 532 с. Режим доступа: https://elibrary.ru/download/elibrary_25834920_35812051.pdf

26. Robie R. A., Wiggins L. B., Barton P. B., Hemingway B. S. Low-temperature heat capacity and entropy of chalcopyrite (CuFeS_2): estimates of the standard molar enthalpy and Gibbs free energy of formation of chalcopyrite and bornite (Cu_5FeS_4). *J. Chem. Thermodynamics*. 1985;17(5): 481–488. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(85\)90147-8](https://doi.org/10.1016/0021-9614(85)90147-8)

27. Pankratz L. B., King, E. G. *High-temperature enthalpies and entropies of chalcopyrite and bornite*. U.S. Bur. Mines: Rep Investig 7435: 1–10.

28. Berthebaud D., Lebedev O. I., Maignan A. Thermoelectric properties of n-type cobalt doped chalcopyrite $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeS}_2$ and p-type eskebornite CuFeSe_2 . *J. Materiomics*. 2015;1(1): 68–74. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2015.03.007>

29. Sato K., Harada Y., Taguchi M., Shin S., Fujimori A. Characterization of Fe 3d states in CuFeS_2 by resonant X-ray emission spectroscopy. *Phys. Stat. Solid. A*. 2009;206: 1096–1100. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.200881196>

30. Попов П. А., Дукельский К. В., Миронов И. А., Смирнов А. Н., Смолянский П. Л., Федоров П. П., Осико В. В., Басиев Т. Т. Теплопроводность оптической керамики CaF_2 . *Докл. РАН*. 2007;412(2): 185–187. Режим доступа: https://elibrary.ru/download/elibrary_9483974_92956063.pdf

31. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И. К. Кикоина. М.: Атомиздат; 1976. 1008 с.

32. Khenata R., Bouhemadou A., Sahnoun M., Reshak A.H., Baltache H., M. Rabah M. Elastic, electronic and optical properties of ZnS , ZnSe and ZnTe under pressure. *Computational Materials Science*. 2006;38(1): 29–38. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2006.01.013>

Информация об авторах

Попов Павел Аркадьевич, д. ф.- м. н., профессор, Брянский государственный университет им. И. Г. Петровского, Брянск, Российская Федерация; e-mail: tfbgubry@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7555-1390>.

Кузнецов Сергей Викторович, к. х. н., заведующий кафедрой химии, Брянский государственный университет им. И. Г. Петровского, Брянск, Российская Федерация; e-mail: passivoxid@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6885-6433>.

Круговых Александр Андреевич, аспирант, Брянский государственный университет им. И. Г. Петровского, Брянск, Российская Федерация; e-mail: aleksander,kru@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3063-4552>.

Митрошенков Николай Васильевич, к. ф.- м. н., старший преподаватель, Брянский государственный университет им. И. Г. Петровского, Брянск, Российская Федерация; e-mail: weerm@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4418-9613>.

Балабанов Станислав Сергеевич, к. х. н., в. н. с., Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девятовых РАН, Нижний Новгород, Российская Федерация; e-mail: balabanov@ihps,nnov.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1920-9894>.

Федоров Павел Павлович, д. х. н., профессор, главный научный сотрудник Института общей физики им. А. М. Прохорова РАН, Москва, Российская Федерация; e-mail: ppfedorov@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2918-3926>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.