

УДК 536.631;544.032.4

## НЕУПОРЯДОЧЕННОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО РАСТВОРА ДИФТОРИДОВ КАДМИЯ И СТРОНЦИЯ

© 2020 г. В. В. Новиков<sup>1</sup>, \*, А. В. Матовников<sup>1</sup>, Н. В. Митрошенков<sup>1</sup>, С. В. Кузнецов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Учебно-исследовательский центр “Брянская физическая лаборатория”, Брянский государственный университет  
им. академика И.Г. Петровского, ул. Бежицкая, 14, Брянск, 241036 Россия

\*e-mail: vvnovikov@mail.ru

Поступила в редакцию 29.08.2019 г.

После доработки 22.01.2020 г.

Принята к публикации 29.01.2020 г.

Экспериментально исследована теплоемкость  $C_p(T)$  (2–300 К) дифторидов кадмия, стронция, а также твердого раствора  $\text{Cd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{F}_2$ . Выявлены отклонения  $\Delta C_p(T)$  зависимости  $C_p(T)$  раствора от аддитивного положения. Низкотемпературные (2–50 К) положительные по знаку отклонения  $\Delta C_p(T)$  отнесены на счет влияния двухуровневых систем, обусловленных стеклоподобным характером низкотемпературных тепловых свойств раствора вследствие неупорядоченности в подрешетке Cd–Sr. Высокотемпературные (100–300 К) отрицательные отклонения  $\Delta C_p(T)$  определяются влиянием ангармонизма колебаний решетки, возрастающая роль которого также обусловлена неупорядоченностью размещения атомов в кристаллической решетке при образовании раствора. Температурные изменения  $C_p(T)$  раствора изучаемой системы проанализированы в модели Дебая–Эйнштейна. Определены параметры модели: характеристические температуры  $\Theta_i$  и доли различных вкладов  $a_i$  в полные тепловые характеристики изучаемых веществ.

**Ключевые слова:** твердые растворы, теплоемкость, модель Дебая–Эйнштейна, низкие температуры, ангармонизм

**DOI:** 10.31857/S0002337X2006010X

### ВВЕДЕНИЕ

При образовании твердых растворов замещения веществ А и В атомы вещества А помещаются в узлы кристаллической решетки, где до этого находились атомы вещества В. При этом раствор утрачивает индивидуальные свойства вещества А и не приобретает свойств вещества В. Свойства раствора количественно характеризуются величинами физических параметров его состояния. Эти величины для раствора принимают некие промежуточные значения между соответствующими характеристиками веществ А и В. Если некоторую характеристику раствора обозначить  $\mathcal{E}$ , а соответствующие величины для веществ А и В –  $\mathcal{E}_A$  и  $\mathcal{E}_B$ , то в простейшей модели

$$\mathcal{E} = x\mathcal{E}_A + (1 - x)\mathcal{E}_B, \quad (1)$$

где  $x$  – концентрация вещества А в растворе,  $(1 - x)$  – концентрация В. Если понимать под  $\mathcal{E}$ , например, параметр кристаллической решетки, то уравнение (1) представляет собой известное правило Vegarda. Для теплоемкости – это правило Коппа–Неймана и т.д. Однако, строго говоря, соотношение аддитивности (1) выполняется лишь

для двухфазной механической смеси веществ А и В. В реальных однофазных растворах замещения различие индивидуальных характеристик атомов А и В – массы, объема, характера заполнения электронных оболочек и т.п. – приводит к отклонениям от правила аддитивности. Иногда эти отклонения малы, часто меньше погрешностей измерений, и тогда считается, что условие (1) выполняется для раствора. Так обстоит дело, например, с параметрами кристаллической решетки, плотностью, некоторыми другими характеристиками бинарных, квазибинарных и более сложных растворов (сплавов) [1–4]. Для таких характеристик, как, например, теплопроводность, электропроводность, наблюдаются значительные отклонения от соотношения (1) [5–8].

Теплоемкость твердых растворов различных систем проявляет незначительные, но вполне закономерные отклонения от (1) (правила Коппа–Неймана). Причиной этих отклонений, если выразиться общими словами, является своеобразие фононных спектров растворов. Правда, за такой формулировкой трудно рассмотреть физические

**Таблица 1.** Параметры решетки  $a$  и параметры модели Дебая–Эйнштейна  $a_i$ ,  $\Theta_i$  синтезированных фторидов и твердого раствора  $\text{Cd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{F}_2$  при  $T = 300$  К

Фторид (твердый раствор)	$a$ , Å	$a_D$	$\Theta_D$ , К	$a_{E1}$	$\Theta_{E1}$ , К	$a_{E2}$	$\Theta_{E2}$ , К	$b$	$\delta$	$g'$	$f''$	$g''$
$\text{CdF}_2$	5.393	1.29	255	0.102	116	1.62	460	0	0	0	0	0
$\text{Cd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{F}_2$	5.605	1.5	280	0.09	112	1.395	450	2	70	0.11	0.1	1.5
$\text{SrF}_2$	5,800	1.95	320	0.21	80	1.02	460	0	0	0	0	0

процессы, которые обуславливают это своеобразие.

При всем количественном различии отклонений физических характеристик сплавов от их аддитивных значений хотелось бы выделить какую-то одну главную причину, приводящую к этим отклонениям. Такой причиной, по нашему мнению (по крайней мере, когда идет речь о тепловых свойствах твердых растворов – тепловом расширении, теплоемкости, теплопроводности), является отсутствие полной упорядоченности в кристаллической структуре раствора, когда атомы одного вида замещаются атомами другого вида с другими индивидуальными характеристиками. Эта неупорядоченность может приводить к появлению стеклоподобных свойств у раствора при низких температурах [8, 9], а также к возрастанию влияния ангармонизма колебаний решетки на тепловые свойства при повышенных температурах [10].

Система непрерывных твердых растворов  $\text{CdF}_2$ – $\text{SrF}_2$  [11] характеризуется наличием конгруэнтно плавящегося соединения  $\text{Cd}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{F}_2$ . Это делает возможным получение гомогенных монокристаллических образцов раствора указанного состава [12] и представляет, следовательно, значительный практический интерес.

Целью настоящей работы являются экспериментальное выявление особенностей температурных изменений теплоемкости твердого раствора  $\text{Cd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{F}_2$  в области 2–300 К, разработка модели для описания выявленных аномалий.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы  $\text{CdF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  синтезированы растворением карбонатов соответствующих металлов в избытке плавиковой кислоты. Для получения карбонатов использованы следующие реактивы:  $\text{CdSO}_4$  – “х. ч.”,  $\text{SrCl}_2$  (предварительно очищенный перекристаллизацией) – “ч. д. а.”  $\text{K}_2\text{CO}_3$  – “х. ч.”,  $\text{HF}$  – “х. ч.”. Растворы указанных реактивов были предварительно подвергнуты отстаиванию (5 суток) и декантации с последующим фильтрованием через сито № 4.

Смешиванием эквивалентных количеств (карбонат калия брали с избытком 5%) горячих рас-

творов были получены карбонаты соответствующих катионов. Осадок карбонатов промывали бидистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид- и сульфат-анионы соответственно для  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{CdCO}_3$ . Высушенные карбонаты переводили во фториды растворением в 40%-ной плавиковой кислоте (избыток 10%). Выпавший в осадок фторид был высушен в вакууме при 200°C в течение 2 ч. Захваченный осадком фтористый водород удалялся в процессе сушки. Синтезированные поликристаллические образцы фторидов имели чистый белый цвет.

Для получения образца твердого раствора  $\text{Cd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{F}_2$  навески фторидов кадмия и стронция смешивались в стехиометрической пропорции в агатовой ступке и перетирали под слоем гексана. Полученная смесь подвергалась воздействию ультразвука в течение 30 мин. Осадок был отделен от неводного растворителя декантацией. Для дополнительного удаления растворителя осадок был выдержан в вакуумированном сосуде. Затем порошкообразный образец прессовали под давлением 60–80 кН в кювете из легированной стали диаметром 13 мм без применения связующего. Полученные таблетки помещались в графитовый тигель, а затем в кварцевую ампулу и после создания вакуума  $10^{-2}$  мм. рт. ст. нагревались в индукционной печи (15 мин) до 0.75 от температуры плавления легкоплавкого компонента с выдержкой при этой температуре в течение 30 мин. Поверхность полученных образцов очищалась в местах контакта с графитовым тиглем.

Брэгговские максимумы на рентгенограмме синтезированного твердого раствора были практически такими же узкими и острыми, как и у компонентов – фторидов кальция и стронция. Рефлексы посторонних фаз не выявлены. Химический и спектральный анализ синтезированного твердого раствора подтвердил соответствие его состава заданной стехиометрии.

Параметры решетки синтезированных фторидов и их твердого раствора при  $T = 300$  К приведены в табл. 1.

Теплоемкость образцов фторидов кальция и стронция, а также их твердого раствора при 2–300 К измерена в автоматизированном адиабатическом калориметре Термакс с периодическим нагревом

(Менделеево, Московская обл.) [13–15]. Погрешность измерений не превышала 3% при 2–15 К, к 60 К она снижалась до 1% и оставалась в этих пределах вплоть до комнатных температур. Указанные величины погрешности подтверждены калибровочными измерениями на образце электролитической меди, переплавленной и отожженной в вакууме.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Задачей настоящей работы являлось выявление природы аномалий на температурной зависимости теплоемкости твердого раствора  $Cd_{0.5}Sr_{0.5}F_2$  на основе результатов анализа зависимостей  $C_p(T)$  исходных фторидов и раствора в модели Дебая–Эйнштейна с учетом ангармонизма колебаний решетки.

Температурные зависимости теплоемкости фторидов кадмия и стронция, а также твердого раствора  $Cd_{0.5}Sr_{0.5}F_2$  при температурах 2–300 К приведены на рис. 1.

Отметим, что наши данные для  $CdF_2$  практически совпадают с полученными ранее [16, 17].

Обращают на себя внимание особенности взаимного расположения кривых  $C_p(T)$  исходных фторидов и их твердого раствора. Как видно из рис. 1, имеет место инверсия (пересечение) кривых  $C_p(T)$  для  $CdF_2$  и  $SrF_2$  при  $T_{inv} \approx 75$  К. Очевидно, здесь играет роль разное влияние массивных катионов и более легких анионов в кристаллической структуре фторидов на их теплоемкость. При низких температурах в большей степени возбуждаются низкочастотные колебания в фоновом спектре фторидов – колебания массивных катионов  $Cd^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ . Так как масса иона  $Cd^{2+}$  заметно больше, чем у  $Sr^{2+}$ , подрешетка ионов  $Cd^{2+}$  колеблется с частотой, меньшей, чем подрешетка  $Sr^{2+}$ . Характеристическая температура подрешетки  $Cd^{2+}$ , соответственно, ниже, а ее теплоемкость имеет бóльшие значения, чем у подрешетки  $Sr^{2+}$ , что и наблюдается на практике. При повышенных температурах все большую роль начинают играть высокочастотные колебания подрешетки анионов  $F^-$ , одинаковой для изучаемой системы растворов. Здесь вступает в игру еще один фактор, влияющий на термодинамические свойства, – межатомное расстояние. Параметр решетки фторида кадмия  $a_{CdF_2} = 5.393(3)$  Å [18], фторида стронция  $a_{SrF_2} = 5.800$  Å [19]. Следовательно, в подрешетке  $F^-$  фторида кадмия ионы располагаются ближе друг к другу. Их энергия взаимодействия выше, следовательно, выше и частота колебаний, и характеристическая температура. Таким образом, вклад в теплоемкость фторида оказывается меньшим (см. рис. 1).

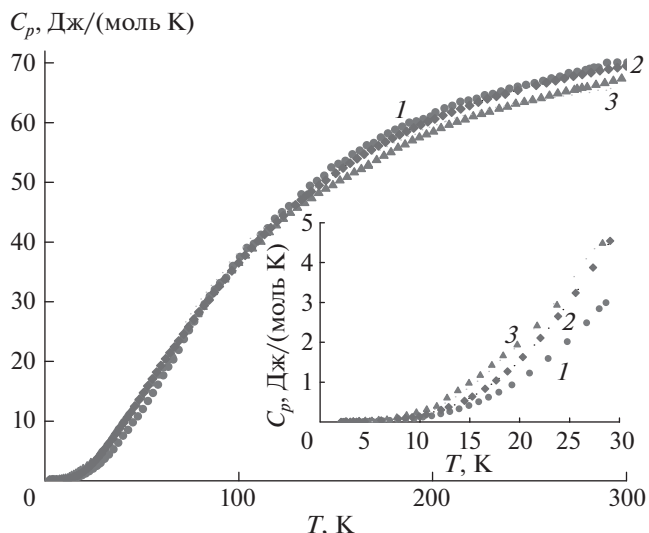


Рис. 1. Экспериментальная теплоемкость твердых растворов  $Cd_xSr_{1-x}F_2$  с  $x = 0$  (1), 1 (2), 0.5 (3).

Весьма своеобразно ведет себя кривая  $C_p(T)$  твердого раствора  $Cd_{0.5}Sr_{0.5}F_2$ . При низких температурах экспериментальная теплоемкость раствора превосходит не только расчетную аддитивную величину теплоемкости  $C_{ad}(T) = xC_{CdF_2} + (1-x)C_{SrF_2}$ , но и теплоемкость  $CdF_2$ , наибольшую из теплоемкостей исходных фторидов. При повышении температуры картина изменяется на противоположную: теплоемкость раствора становится ниже теплоемкости  $CdF_2$  (рис. 1).

Для выяснения причин такого своеобразного поведения зависимости  $\Delta C_p(T)$  (см. рис. 2) температурные зависимости теплоемкости  $C_p(T)$   $CdF_2$ ,  $SrF_2$  и  $Cd_{0.5}Sr_{0.5}F_2$  проанализированы в приближении Дебая–Эйнштейна [20, 21]. Величины изохорной теплоемкости  $C_p(T)$  фторидов кадмия и стронция рассчитаны по соотношению

$$C_p - C_V = V_m \beta^2 T / \alpha_T. \tag{2}$$

Здесь  $V_m$  – молярный объем,  $\beta$  – объемный коэффициент теплового расширения;  $\alpha_T$  – изотермическая сжимаемость,  $T$  – абсолютная температура [22]. Для изучаемого состава твердого раствора разность между изобарной и изохорной теплоемкостями рассчитывалась по соотношению

$$C_p - C_V = A C_p^2 T, \tag{3}$$

где  $A$  для раствора определялась как аддитивная величина по значениям  $A$  для компонентов раствора.

Рисунок 3 иллюстрирует аппроксимацию зависимости  $C_p(T)$  для фторида кадмия в модели Дебая–Эйнштейна.

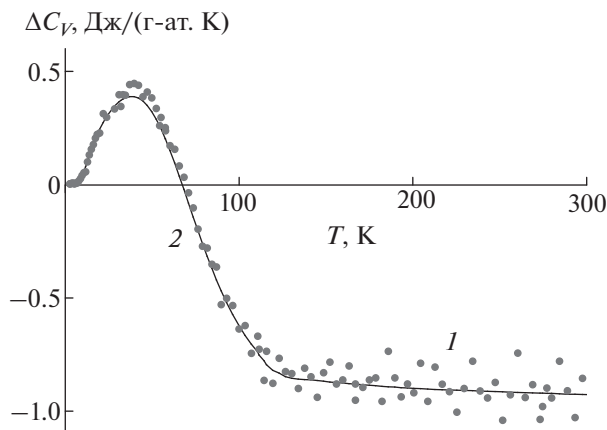


Рис. 2. Отклонение теплоемкости твердого раствора  $\text{Cd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_2$  от аддитивных значений: 1 – эксперимент, 2 – расчет.

Экспериментальная зависимость  $C_V(T)$  для фторидов кадмия и стронция в принятом приближении аппроксимирована выражением вида

$$C_V(T) = a_D C_D(T) + a_{1E} C_{1E}(T) + a_{2E} C_{2E}(T). \quad (4)$$

Здесь  $C_D$ ,  $C_{iE}$  – дебаевский и эйнштейновские вклады в теплоемкость фторида,  $a_i$  – коэффициенты, определяющие долю  $i$ -го вклада в полную теплоемкость. Параметрами аппроксимации являются величины  $a_i$ , а также характеристические температуры  $\Theta_D$ ,  $\Theta_{1E}$ ,  $\Theta_{2E}$ .

На первый взгляд, однозначное определение набора такого большого количества подгоночных параметров представляет собой весьма трудную, если вообще разрешимую задачу. Однако она упрощается, если учесть следующее: сумма коэффициентов  $a_i$  (при расчете грамм-атомной теплоемкости) должна быть близкой к 1; в координатах  $(C_V/T^3) - T^2$  (см. рис. 3а) отчетливо выделяется низкотемпературный горизонтальный участок, соответствующий закону кубов Дебая, который позволяет легко определить величины  $a_D$  и  $\Theta_D$ ; холм при низких температурах обусловлен низкочастотным эйнштейновским вкладом, его положение на оси  $T^2$  определяет величину  $\Theta_{1E}$ , а амплитуда – величину  $a_{1E}$ . И последнее: адекватность применения описанного выше подхода к аппроксимации температурной зависимости теплоемкости иллюстрируется многочисленными примерами успешного анализа составляющих теплоемкости веществ различных классов, подтверждается соответствием полученных параметров аппроксимации данным рамановского рассеяния, спектроскопических исследований [23, 24].

Для анализа особенностей температурной зависимости теплоемкости твердых растворов  $\text{Cd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_2$  мы использовали следующий прием. Сначала мы рассчитали теплоемкость раствора,

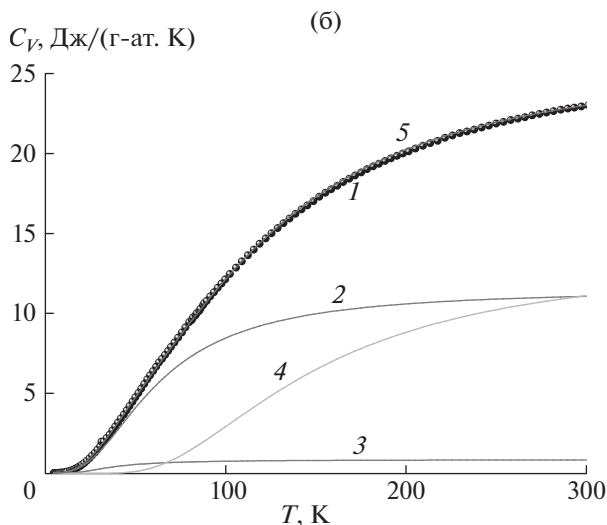
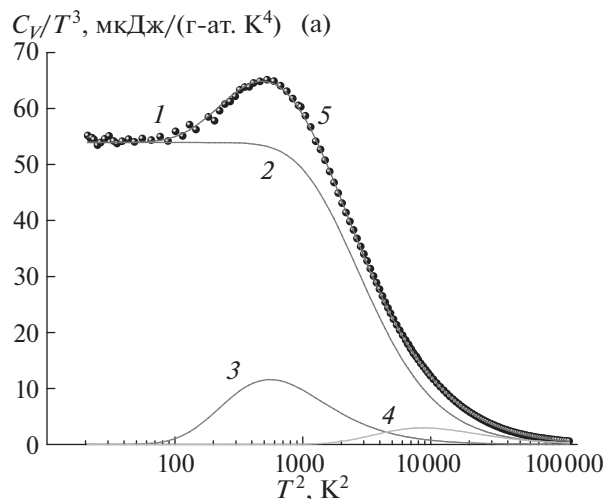


Рис. 3. Изохорная теплоемкость  $\text{CdF}_2$ : 1 –  $C_{V \text{ exp}}(T)$ , 2 –  $C_D(T)$ , 3 –  $C_{1E}(T)$ , 4 –  $C_{2E}(T)$ , 5 –  $\Sigma C_i$ .

используя правило аддитивности Коппа–Неймана (KNR):

$$C_{ad}(T) = C_{\text{CdF}_2} x + C_{\text{SrF}_2} (1 - x). \quad (5)$$

Зависимость  $C_{ad}(T)$  раствора проанализирована аналогично зависимостям  $C_V(T)$  исходных фторидов (соотношение (4)). В результате процесса подгонки определены величины  $a_D$ ,  $\Theta_D$ ,  $a_{1E}$ ,  $\Theta_{1E}$ ,  $a_{2E}$ ,  $\Theta_{2E}$  для аддитивной температурной зависимости теплоемкости раствора. На рис. 4 показаны экспериментальные величины  $C_V(T)$  для состава  $\text{Cd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_2$ , а также рассчитанная аддитивная температурная зависимость  $C_{ad}(T)$ .

Как следует из рис. 4а, низкотемпературный холм на зависимости  $C_{\text{exp}}(T)/T^3$  от  $T^2$  сдвинут относительно аддитивной зависимости в сторону более низких температур, а также имеет заметно

большую амплитуду. На рис. 4б видно, что высокотемпературные величины  $C_{exp}(T)$  оказываются заметно ниже рассчитанной зависимости  $C_{ad}(T)$  раствора.

Попытаемся выяснить природу этих аномалий.

По нашему мнению, низкотемпературные и высокотемпературные отклонения величины теплоемкости твердых растворов обусловлены неупорядоченностью пространственного размещения ионов в кристаллической решетке при образовании раствора.

При образовании раствора ионы  $Cd^{2+}$  и  $Sr^{2+}$  размещаются в кристаллической решетке статистически. При низких температурах пространственная неупорядоченность приводит к проявлению стеклоподобного характера тепловых свойств раствора [8], для которого характерно, в частности, образование двухуровневых систем (two-level systems, TLS) [25], обуславливающих возрастающую роль низкочастотных мод в формировании тепловых свойств раствора, что приводит к аномальному увеличению его теплоемкости при низких температурах. Это увеличение теплоемкости по сравнению с KNR-величинами мы и наблюдаем на рис. 4а, а также на рис. 2, где приведены температурные изменения разности  $\Delta C = C_{exp} - C_{ad}$  для твердого раствора  $Cd_{0,5}Sr_{0,5}F_2$ .

Увеличение теплоемкости раствора мы учли добавлением вклада двухуровневых систем (TLS)  $C_{TLS}(T)$  (см. рис. 4а и рис. 2).

Неупорядоченность размещения ионов в кристаллической структуре раствора при повышенных (150–300 К) температурах приводит к возрастающему влиянию ангармонизма колебаний решетки на тепловые свойства раствора [26].

В гармоническом приближении потенциальная энергия взаимодействия между ионами  $U(x)$  пропорциональна квадрату смещения  $x$  иона из положения равновесия. При значительных смещениях (при повышенных температурах) величина  $U(x)$  начинает зависеть от  $x$  в более высоких степенях [27]:

$$U(x) = ax^2 - gx^3 + fx^4. \tag{6}$$

Здесь слагаемые с  $x^3$  и  $x^4$  соответствуют ангармонической составляющей потенциальной энергии.

Для аппроксимации зависимости  $C_V(T)$  раствора  $Cd_{0,5}Sr_{0,5}F_2$  при повышенных температурах мы использовали подход Муккерджи–Бенсила–Чаттерджи [28], реализующий модель Дебая–Эйнштейна с учетом ангармонизма. В табл. 1 приведены параметры модели, полученные в ходе fitting-процесса  $a_i, \Theta_i$ , а также величины параметров  $f, g''$ , отвечающих за вклад ангармонизма в тепловые характеристики.

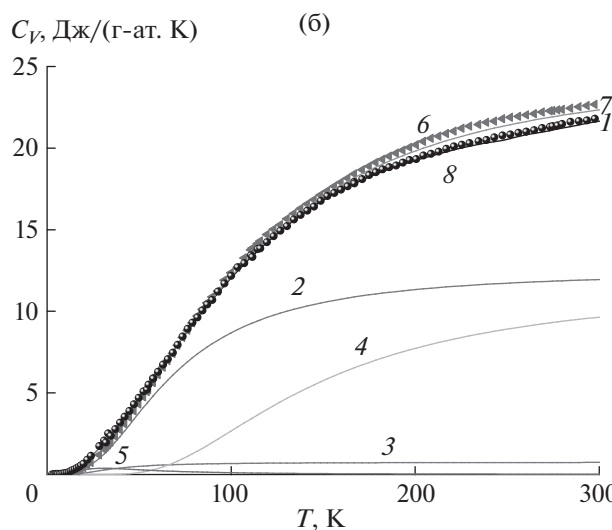
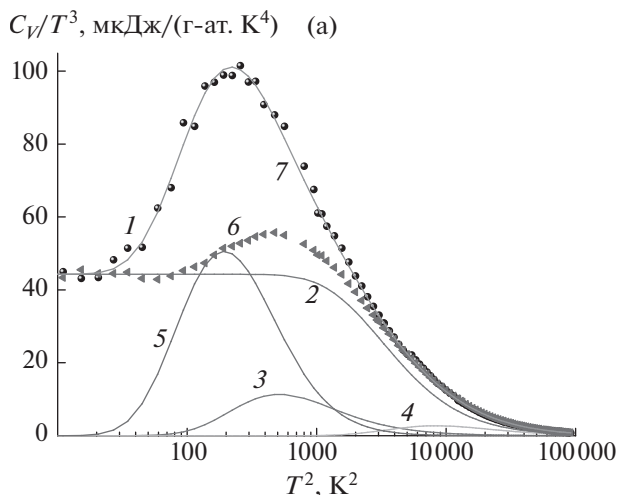


Рис. 4. Изохорная теплоемкость твердого раствора  $Cd_{0,5}Sr_{0,5}F_2$ : 1 –  $C_{exp}(T)$ , 2 –  $C_{Dad}(T)$ , 3 –  $C_{1Ead}(T)$ , 4 –  $C_{2Ead}(T)$ , 5 –  $C_{TLS}(T)$ , 6 –  $C_{ad}(T)$ , 7 –  $\Sigma C_i$  без учета влияния ангармонизма, 8 – сумма всех компонент с учетом ангармонизма.

Как следует из табл. 1, для описания экспериментальной температурной зависимости  $C_V(T)$  твердого раствора  $Cd_{0,5}Sr_{0,5}F_2$  мы использовали те же вклады  $C_D(T)$  и  $C_{1E}(T)$ , что и для аддитивной зависимости  $C_{ad}(T)$ , добавив вклад двухуровневых систем  $C_{TLS}(T)$ , а также увеличив характеристическую температуру  $\Theta_{2E}$  с 420 до 490 К. Кроме этого, мы учли влияние ангармонизма.

Высокочастотный эйнштейновский вклад в теплоемкость  $C_{2E}(T)$  характеризует колебания подрешетки  $F^-$ . Несмотря на то что у дифторидов кадмия и стронция анионная подрешетка одна и та же, замещение одного катиона другим с заметно отличающимися массой и размерами приводит к искажению всей кристаллической решетки, в том числе – к перестройке связей в анионной

подрешетке. Возникающие при этом механические напряжения приводят к росту энергии связи в подрешетке  $F^-$ . Эти изменения увеличивают частоту колебаний подрешетки  $F^-$ , а следовательно, и характеристическую температуру  $\Theta_{E2}$ , что приводит к снижению величин соответствующего эйнштейновского вклада в теплоемкость раствора. Таким образом, разнонаправленное влияние неупорядоченности в кристаллической решетке твердого раствора приводит к аномальным отклонениям его теплоемкости от аддитивных величин при низких и повышенных температурах.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного экспериментального исследования теплоемкости твердых растворов  $Cd_xSr_{1-x}F_2$  установлено следующее.

Температурные изменения теплоемкости исходных фторидов,  $CdF_2$  и  $SrF_2$  в широком интервале низких температур 2–300 К удовлетворительно описаны комбинацией вклада Дебая и двух вкладов Эйнштейна; характеристические температуры дебаевских компонент теплоемкости дифторидов кадмия и стронция, а также высокочастотные температуры Эйнштейна близки, так как они характеризуют колебания анионных подрешеток, одинаковых для исходных фторидов.

Для аппроксимации экспериментальной температурной зависимости теплоемкости твердого раствора  $Cd_{0.5}Sr_{0.5}F_2$  оказалось возможным использовать характеристики дебаевского  $a_D$ ,  $\Theta_D$  и низкочастотного эйнштейновского  $a_{E1}$ ,  $\Theta_{E1}$  вкладов, рассчитанных по данным теплоемкости исходных фторидов кадмия и стронция с использованием KNR.

Для воспроизведения низкотемпературного участка зависимости  $C_V(T)$  раствора потребовалось добавление вклада TLS, обусловленного влиянием неупорядоченности пространственного размещения ионов  $Cd^{2+}$  и  $Sr^{2+}$  в кристаллической структуре раствора.

Высокочастотный вклад Эйнштейна  $C_{E2}(T)$  в теплоемкость раствора характеризуется более высокой характеристической температурой по сравнению с соответствующей аддитивной зависимостью вследствие влияния ангармонизма колебаний решетки, значительная роль которого при повышенных температурах также обусловлена неупорядоченностью кристаллической структуры раствора.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и администрации Брянской области (грант № 18-42-320002).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Crundwell G.A., Cowans B.A., Hopkins J.A., Grutzner J.B., Kahr B.* Vegard's Rule Revisited in  $Ba_xPb_{1-x}(NO_3)_2$  by NMR and XRD // *J. Solid State Chem.* 1999. V. 145. P. 327–335.  
<https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8288>
2. *Mukherjee S., Ranjan V., Gupta R., Garg A.* Compositional Dependence of Structural Parameters, Polyhedral Distortion and Magnetic Properties of Gallium Ferrite // *Solid State Commun.* 2012. V. 152. P. 1181–1185.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2012.03.010>
3. *Magalhães S., Franco N., Watson I., Martin R., Donnell O., Schenk H., Tang F.* Validity of Vegard's Rule for  $Al_{1-x}In_xN$  ( $0.08 < x < 0.28$ ) Thin Films Grown on GaN Templates // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017. V. 50. P. 205107.
4. *Schenk M., Silber C.* Solid-Solution Hardening and Vegard's Rule of  $In_{1-x}Ga_xSb$  // *J. Mater. Sci. – Mater. Electron.* 1998. V. 9. P. 313–316.  
<https://doi.org/10.1023/A:1008837008832>
5. *Terada Y., Ohkubo K., Mohri T.* Thermal Conductivity in Nickel Solid Solutions // *J. Appl. Phys.* 1997. V. 81. P. 2263–2268.  
<https://doi.org/10.1063/1.364254>
6. *Rogacheva E.I., Doroshenko A.N., Nashchekina O.N., Men'shov Yu.V.* Thermal Conductivity in  $Bi_{1-x}Sb_x$  Solid Solutions // *J. Electron. Mater.* 2013. V. 42. № 7. P. 2098–2102.  
<https://doi.org/10.1007/s11664-013-2534-y>
7. *Abrahams M.S., Braunstein R., Rosi D.* Thermal, Electrical and Optical Properties of (In,Ga)As Alloys // *J. Phys. Chem. Solids.* 1959. V. 10. P. 204–210.  
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(59\)90076-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(59)90076-9)
8. *Замятин Д.А., Шапова Ю.В., Вотяков С.Л., Еремин Н.Н., Урусов В.С.* Структура и термодинамические свойства твердых растворов циркон–коффеинит по данным полуэмпирического атомистического моделирования // *Физика и химия стекла.* 2013. Т. 39. № 2. С. 270–285.  
<https://doi.org/10.1134/S108765961302017X>
9. *Parshin D.A.* Interactions of Soft Atomic Potentials and Universality of Low-Temperature Properties of Glasses // *Phys. Rev. B.* 1994. V. 49. P. 9400–9417.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.9400>
10. *Novikov V.V., Zhemoedov N.A., Matovnikov A.V., Mitroshenkov N.V., Kuznetsov S.V., Bud'ko S.L.* Negative Thermal Expansion and Anomalies of Heat Capacity of  $LuB_{50}$  at Low Temperatures // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. № 36. P. 15865–15871.  
<https://doi.org/10.1039/C5DT01406A>
11. *De Kozak A., Samouel M., Chretien A.* Misibility crystalline des fluorures de calcium, de strontium et de plomb dans de fluorine de cadmium // *Rev. Chim. Mineral.* 1971. V. 8. P. 805–811.
12. *Бучинская И.И., Федоров П.П.* Новая оптическая среда – монокристалл  $Cd_{0.75}Sr_{0.25}F_2$  // *Кристаллография.* 2004. Т. 49. № 2. С. 334–336.  
<https://doi.org/10.1134/1.1690431>
13. *Novikov V.V., Mitroshenkov N.V., Matovnikov A.V., Avdashchenko D.V., Trubnickov S.V., Morozov A.V.* Peculiarities of the Lattice Thermal Properties of Rare-Earth Tetraborides // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2015.



- V. 120. № 3. P. 1597–1602.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-015-4475-6>
14. Новиков В.В., Чукина Т.А., Веревкин А.А. Аномалии теплового расширения редкоземельных диборидов в области температур магнитных фазовых превращений // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. № 2. С. 339–344.  
<https://doi.org/10.1134/S106378341002023X>
  15. Novikov V.V., Avdashchenko D.V., Matovnikov A.V., Moiseev N.V., Budko S.L., Tanaka T. Thermal and Magnetic Properties of DyB<sub>6</sub> at Low Temperatures // Phys. B: Condens. Matter. 2011. V. 406. № 13. P. 2642–2645.  
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.04.006>
  16. Novikov V.V., Mitroshenkov N.V., Matovnikov A.V., Kuznetsov S.V. Specific Features of Lattice Dynamics of (CaF<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(SrF<sub>2</sub>)<sub>(1-x)</sub> Solid Solutions // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 240. P. 122247.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122247>
  17. Гаевичев К.С., Федоров П.П., Тюрин А.В., Рюмин М.А., Хорошилов А.В., Бучинская И.И. Теплоемкость и термодинамические функции фторида кадмия // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 9. С. 1515–1520.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023609090174>
  18. Рыжова Е.А., Молчанов В.Н., Артюхов А.А., Симонов В.И., Соболев Б.П. Рост кристаллов и дефектная кристаллическая структура CdF<sub>2</sub> и нестехиометрических фаз Cd<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> (R = редкоземельные элементы и In). Ч. 2. Методика уточнения структуры фаз Cd<sub>0.90</sub>R<sub>0.10</sub>F<sub>2.10</sub> на примере Cd<sub>0.90</sub>Tb<sub>0.10</sub>F<sub>2.10</sub>. Структура наноразмерных кластеров в кристалле Cd<sub>0.90</sub>Tb<sub>0.10</sub>F<sub>2.10</sub> // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 4. С. 668–675.  
<https://doi.org/10.1134/1.1780622>
  19. Soni H.R., Gupta S.K., Talati M., Jha P.K. Ground State and Lattice Dynamical Study of Ionic Conductors CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> and BaF<sub>2</sub> Using Density Functional Theory // J. Phys. Chem. Solid. 2011. V. 72. P. 934–939.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2011.04.018>
  20. Novikov V.V., Matovnikov A.V., Avdashchenko D.V., Mitroshenkov N.V., Dikarev E., Takamizawa S., Kirsanova M.A., Shevelkov A.V. Low-Temperature Structure and Lattice Dynamics of the Thermoelectric Clathrate Sn<sub>24</sub>P<sub>19,3</sub>I<sub>8</sub> // J. Alloys Compd. 2012. V. 520. P. 174–179.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.171>
  21. Novikov V., Pilipenko K., Matovnikov A., Mitroshenkov N., Plokhikh I., Tyablikov A., Shevelkov A. Structure-Related Thermal Properties of Type-VII Clathrates SrNi<sub>2</sub>P<sub>4</sub> and BaNi<sub>2</sub>P<sub>4</sub> at Low Temperature // Phys. Status. Solidi B: Basic Solid State Phys. 2018. V. 255. № 8. P. 1800067.  
<https://doi.org/10.1002/pssb.201800067>
  22. Tari A. The Specific Heat of Matter at Low Temperatures. L.: Imperial College Press, 2003. 330 p.
  23. Новиков В.В., Митрошенков Н.В., Кузнецов С.В., Попов П.А., Бучинская И.И., Каримов Д.Н., Кошелев А.В. Анггармонизм колебаний решетки и тепловые свойства твердого раствора Cd<sub>0.77</sub>Sr<sub>0.23</sub>F<sub>2</sub> // Физика твердого тела. 2020. Т. 62. № 4. С. 627–624.
  24. Shein I.R., Novikov V.V., Kuznetsov S.V., Ponkratov K.V., Matovnikov A.V., Mitroshenkov N.V., Kornev B.I., Morozov A.V., Prishchep V.L. Thermodynamic Properties and Lattice Dynamics Investigation of LuB<sub>2</sub>C: Experiment and Ab-Initio Calculations // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 24684–24694.  
<https://doi.org/10.1039/c9cp02880c>
  25. Wrubel J.P., Hubbard B.E., Agladze N.I., Sievers A.J., Fedorov P.P., Campbell J.A. Glasslike Two-Level Systems in Minimally Disordered Mixed Crystals // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. P. 235503.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.235503>
  26. Abeles B. Lattice Thermal Conductivity of Disordered Semiconductor Alloys at High Temperatures // Phys. Rev. 1963. V. 131. № 51. P. 1906–1011.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.131.1906>
  27. Kittel C. Introduction to Solid State Physics. N.Y.: John Wiley & Sons, 1953. 396 p.
  28. Mukherjee G.D., Bansal C., Chatterjee A. Thermal Expansion Study of Ordered and Disordered Fe<sub>3</sub>Al: An Effective Approach for the Determination of Vibrational Entropy // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. P. 1876–1879.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.1876>