

УДК 546.161+536.21

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $\text{CaF}_2\text{—SrF}_2\text{—BaF}_2\text{—YbF}_3$

© 2023 г. П. А. Попов¹, А. А. Круговых¹, В. А. Конюшкин², А. Н. Накладов^{2, 3}, С. Н. Ушаков^{2, 3}, М. А. Усламина³, К. Н. Нищев³, С. В. Кузнецов², П. П. Федоров^{2, *}

¹Брянский государственный университет им. И.Г. Петровского,
ул. Бежицкая, 14, Брянск, 241036 Россия

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

³Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева,
ул. Большевикская, 68, Саранск, Республика Мордовия, 430005 Россия

*e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.12.2022 г.

После доработки 02.02.2023 г.

Принята к публикации 03.02.2023 г.

Методом Бриджмена выращены монокристаллические образцы твердых растворов $\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{Ba}_z\text{F}_2$ ($x = 0.31\text{—}0.4045$, $y = 0.31\text{—}0.50$, $z = 0.10\text{—}0.38$) и $\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{Ba}_z\text{Yb}_{0.005}\text{F}_{2.005}$ ($x = 0.295\text{—}0.495$, $y = 0.30\text{—}0.50$, $z = 0.10\text{—}0.40$) с флюоритовой структурой. Абсолютным стационарным методом продольного теплового потока в интервале 50–300 К исследована их теплопроводность. При комнатной температуре значения коэффициента теплопроводности всех исследованных образцов ниже 2.5 Вт/(м К). Теплопроводность убывает с увеличением содержания тяжелых компонентов в данных твердых растворах. Этот же фактор снижает негативное влияние на теплопроводность добавки гетероэвалентной примеси YbF_3 .

Ключевые слова: твердый раствор, фторид кальция, фторид стронция, фторид бария, фторид иттербия, выращивание монокристаллов, теплопроводность

DOI: 10.31857/S0002337X23050135, **EDN:** KHBVIAO

ВВЕДЕНИЕ

Фториды кальция, стронция и бария кристаллизуются в структуре типа флюорита, причем параметры кристаллической решетки (5.463, 5.800 и 6.200 Å соответственно) меняются монотонно, а температуры плавления – нет (1418, 1464, 1354°C соответственно) [1, 2]. Монокристаллы фторидов щелочноземельных металлов, как чистых, так и легированных ионами редкоземельных элементов (РЗЭ), широко применяются в качестве материалов фотоники [3–11]. Они прозрачны в широком спектральном диапазоне, от вакуумного ультрафиолета до среднего ИК-диапазона, а также в терагерцовой области спектра [12]. Фторид бария является быстродействующим плотным (4.8 г/см³) и радиационно-стойким сцинтиллятором [13, 14]. Однако имеются ограничения при использовании чистых фторидов MF_2 при разработке оптических систем вследствие ограниченного набора характеристик этих материалов [15, 16]. Использование изоморфных замещений катионов позволяет варьировать характеристики матриц в широких пределах. Близость размеров элементар-

ных ячеек приводит к образованию непрерывных твердых растворов в системах $\text{CaF}_2\text{—SrF}_2$ [17] и $\text{SrF}_2\text{—BaF}_2$ [18], в то время как в системе $\text{CaF}_2\text{—BaF}_2$ области твердых растворов ограничены [19]. При этом широкая область тройного твердого раствора образуется в системе $\text{CaF}_2\text{—SrF}_2\text{—BaF}_2$ [12, 20]. При образовании изовалентных твердых растворов существенно (по сравнению с компонентами) меняются физические свойства кристаллов [21–24]. Механические характеристики твердых растворов в целом улучшаются, теплопроводность падает, электропроводность возрастает. Кластерное строение легирующих ионов РЗЭ меняется немонотонно. Соответствующие твердые растворы представляют интерес в качестве оптических материалов фотоники [25–29], причем, не только в виде монокристаллов, но и оптической керамики [30–35].

Теплопроводность является фундаментальной характеристикой, определяющей эксплуатационные свойства материала [36, 37]. Ранее нами была исследована теплопроводность кристаллов CaF_2

Таблица 1. Теплопроводность твердых растворов системы $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2\text{--BaF}_2\text{--YbF}_3$

Состав, мол. %	κ , Вт/(м К)					
	50 К	100 К	150 К	200 К	250 К	300 К
40–50–10	10.5	4.69	3.46	2.94	2.64	2.47
40–40–20	4.02	2.52	2.15	1.99	1.88	1.80
31–38–31	3.59	2.29	1.90	1.76	1.69	1.66
33–33–33	3.03	2.03	1.74	1.64	1.59	1.57
35–33–32	2.95	2.01	1.75	1.66	1.61	1.58
31–31–38	2.90	2.02	1.75	1.65	1.60	1.57
40.45–33.64–25.91	3.07	2.04	1.76	1.66	1.61	1.58
39.5–50–10–0.5	8.27	4.00	3.06	2.65	2.41	2.27
49.5–40–10–0.5	6.67	3.50	2.82	2.50	2.30	2.17
39.5–40–20–0.5	4.04	2.54	2.13	1.95	1.84	1.78
29.5–30–40–0.5	2.72	1.95	1.71	1.63	1.58	1.56

[38], SrF_2 [39], BaF_2 [40] и двойных твердых растворов $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2$ [41], $\text{SrF}_2\text{--BaF}_2$ [42], $\text{CaF}_2\text{--BaF}_2$ [43].

Целью данной работы является исследование теплопроводности монокристаллов тройных твердых растворов $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2\text{--BaF}_2$ с различным соотношением компонентов, в т. ч. легированных трифторидом иттербия (0.5 мол. % YbF_3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для роста были использованы реактивы CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 квалификации “ос. ч.”, предварительно проплавленные во фторирующей атмосфере SF_4 . Выращивание монокристаллов проводилось методом вертикальной направленной кристаллизации (метод Бриджмена–Стокбаргера) в вакуумированной камере в графитовых тиглях с графитовыми тепловыми экранами [44]. Использовалась активная фторирующая атмосфера [45, 46]. При достижении температуры процесса проводили фторирование расплава газообразным SF_4 и выдержку в течение 1 ч для его очистки от кислородсодержащихся примесей шихты, гомогенизации и для предотвращения высокотемпературного пиролизного гидролиза. Скорость опускания тигля составляла 6.0 или 7.5 мм/ч. После окончания перемещения тигля из горячей зоны в холодную проводили двухступенчатое охлаждение со скоростью 5°C/мин до 500°C, а затем со скоростью 1.5°C/мин до комнатной температуры.

Теплопроводность в интервале температур 50–300 К измерялась абсолютным стационарным методом продольного теплового потока. Экспериментальная аппаратура и методика измерений описаны в [47]. Погрешность определения величины теплопроводности была в пределах $\pm 5\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений теплопроводности в виде графиков температурной зависимости $\kappa(T)$ представлены на рис. 1. В численном виде значения теплопроводности исследованных образцов приведены в табл. 1. Для сравнения на рис. 1 приведены ранее полученные экспериментальные данные для следующих составов: CaF_2 с 0.5 мол. % Yb [48] (99.5–0–0–0.5), CaF_2 с 1 мол. % Yb [48] (99–0–0–1), SrF_2 с 1 мол. % Yb [39] (0–99–0–1), BaF_2 с 1 мол. % Yb [40] (0–0–99–1), а также и полученные интерполяцией из данных по теплопроводности подробно исследованного ряда $\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_2$ [41] значения $\kappa(T)$ для состава $y = 0.40$ (40–60–0).

Видно, что полученное семейство кривых $\kappa(T)$ имеет вид, характерный для твердых растворов с доминирующим изовалентным типом ионного замещения [37]. Убывающая температурная зависимость $\kappa(T)$ многокомпонентных твердых растворов ослабевает со снижением абсолютной величины коэффициента теплопроводности. В области комнатной температуры теплопроводность всех исследованных образцов ниже 2.5 Вт/(м К). Различие масс и радиусов конкурирующих ионов Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} является причиной фонон-дефектного рассеяния [36] и соответствующего снижения теплопроводности относительно исходных кристаллических матриц CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 .

Гетеровалентное ионное замещение при добавлении ионов Yb^{3+} во флюоритовую структуру вызывает образование крупных кластеров дефектов [37, 49], являющихся высокоэффективными центрами фононного рассеяния [37]. Влияние данного фактора, очевидно, ограничивается малым количеством внесенных в исследованные кристаллы примесей. Как видно на рис. 1, нали-

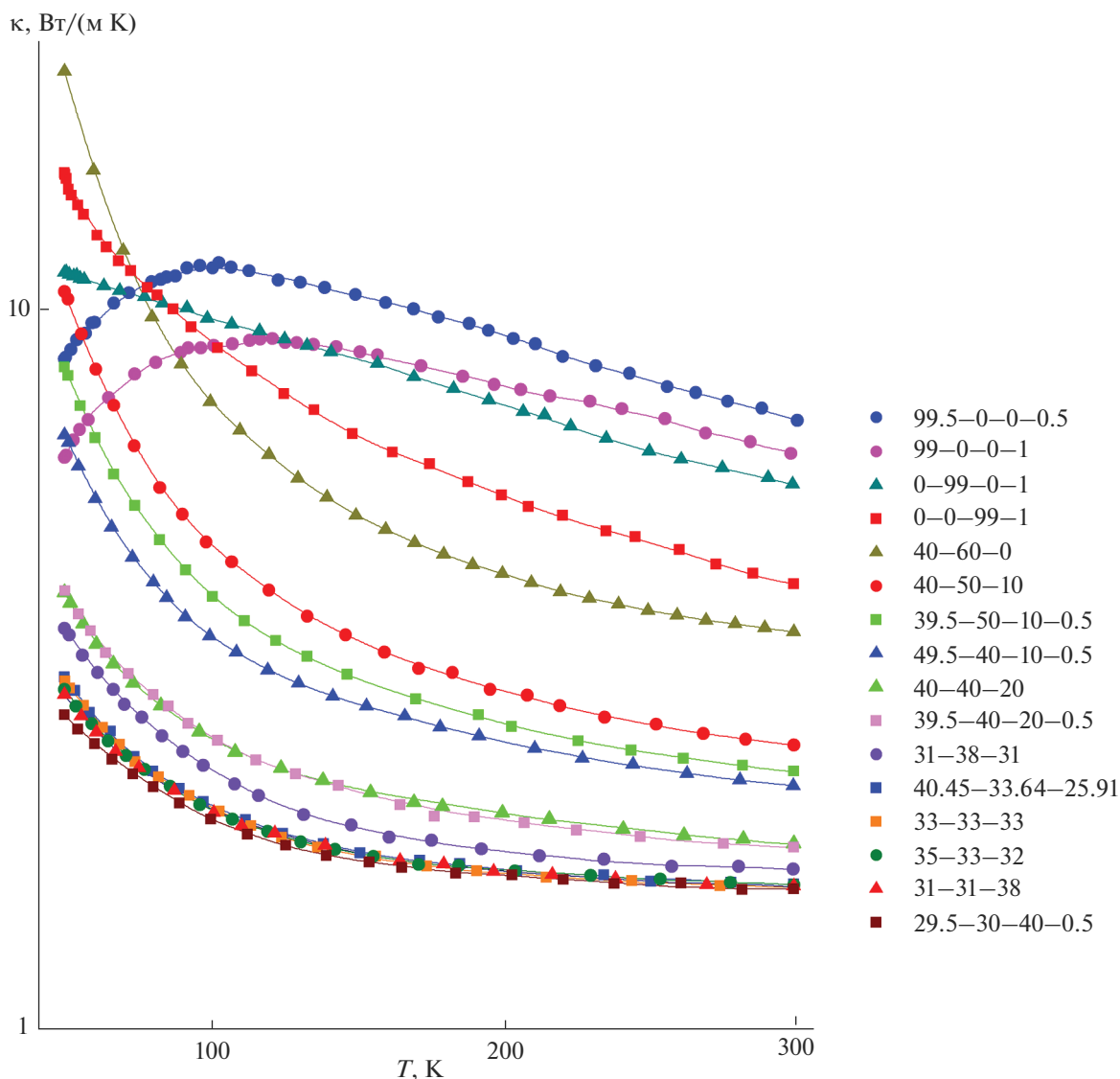


Рис. 1. Температурные зависимости теплопроводности твердых растворов системы $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-BaF}_2\text{-YbF}_3$ (составы указаны в мол. %).

чие ионов иттербия меняет характер поведения зависимости $\kappa(T)$ (сдвигает характерный для монокристаллов низкотемпературный максимум $\kappa(T)$ в область исследованных нами температур) лишь гетеровалентных твердых растворов CaF_2 с 0.5 мол. % Yb и CaF_2 с 1 мол. % Yb. В случае этих составов проявляется максимальное различие масс замещающих (Yb^{3+}) и замещаемых (Ca^{2+}) катионов.

Добавка Yb^{3+} снизила теплопроводность кристалла $\text{Ca}_{0.40}\text{Sr}_{0.50}\text{Ba}_{0.10}\text{F}_2$ на 1/3 при $T = 50$ К и на 8% при $T = 300$ К (см. графики для составов 40–50–10 и 39.5–50–10–0.5 на рис. 1 и табл. 1). В случае же кристалла $\text{Ca}_{0.40}\text{Sr}_{0.40}\text{Ba}_{0.20}\text{F}_2$ с существенно более низкой теплопроводностью такая же добавка на зависимости $\kappa(T)$ не сказалась:

кривые 40–40–20 и 39.5–40–20–0.5 практически не различаются. По-видимому, интенсивное фон-дефектное рассеяние, связанное с изовалентным ионным замещением, маскирует проявление дополнительного рассеяния, вносимого гетеровалентной примесью.

Можно заметить следующие закономерности, касающиеся изовалентного ионного замещения.

Добавление третьего компонента при переходе между составами 40–60–0 и 40–50–10 и частичное замещение ионов Sr^{2+} на более тяжелые ионы Ba^{2+} (40–50–10 \rightarrow 40–40–20) приводит к существенному снижению теплопроводности. Это, очевидно, связано как с увеличением плотности кристалла (соответствующим снижением скорости

распространения фононов), так и с повышением интенсивности фонон-дефектного рассеяния.

Теплопроводность составов с близким соотношением изовалентных компонентов (близких к 33–33–33) является наиболее низкой и менее подверженной малым вариациям состава. Однако и здесь можно видеть, что частичная замена Sr^{2+} на Ba^{2+} (31–38–31 → 31–31–38) сопровождается снижением теплопроводности.

В случае образцов с Yb также с увеличением содержания Ba^{2+} за счет уменьшения содержания Ca^{2+} и Sr^{2+} (49.5–40–10–0.5 → 39.5–40–20–0.5 → 29.5–30–40–0.5) теплопроводность снижается. Менее тяжелые по сравнению с Ba^{2+} ионы Sr^{2+} на фоне интенсивного фононного рассеяния оказывают менее существенное и даже неоднозначное воздействие на теплопроводность сложных твердых растворов (см. результаты для образцов 39.5–50–10–0.5 и 49.5–40–10–0.5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом вертикальной направленной кристаллизации выращены монокристаллы тройных твердых растворов флюоритовой структуры в системе из фторидов кальция, стронция и бария, в т. ч. легированные ионами иттербия. Установлено, что тройные твердые растворы по теплопроводности уступают двойным CaF_2 – SrF_2 , SrF_2 – BaF_2 и CaF_2 – BaF_2 . С другой стороны, их низкая теплопроводность малочувствительна к присутствию лазерных допантов Yb^{3+} и к изменениям температуры. Основным фактором, определяющим снижение теплопроводности подобного рода кристаллов, является увеличение доли тяжелых компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Crystals with the Fluorite Structure. Electronic, Vibrational, and Defect Properties / Ed. Hayes W. Oxford: Clarendon Press, 1974. 448 p.
- Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. P. 1. The High-Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides. Barcelona, 2000.
- Юшкин Н.П., Волкова Н.В., Маркова Г.А.* Оптический флюорит. М.: Наука, 1983. 134 с.
- Зверев В. А., Кривопустова Е. В., Точилина Т. В.* Оптические материалы. Ч. 2. Учебное пособие для конструкторов оптических систем и приборов. С.-Петербург: ИТМО, 2013. 248 с.
- Kaminskii A.A.* Laser Crystals Their Physics and Properties. Springer, 1990.
- Moncorge R., Braud A., Camy P., Doualan J.L.* Fluoride Laser Crystals // Handbook on Solid-State Lasers: Materials, Systems and Applications / Eds. Denker B., Shklovsky E. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. Oxford Woodhead, 2013. P. 82–109.
- Siebold M., Bock S., Schramm U., Xu B., Doualan J.L., Camy P., Moncorge R.* Yb:CaF₂ – a New Old Laser Crystal // Appl. Phys. B. 2009. V. 97. P. 327–338.
- Druon F., Ricaud S., Papadopoulos D.N., Pellegrina A., Camy P., Doualan J.L., Moncorge R., Courjaud A., Motay E., Georges P.* On Yb:CaF₂ and Yb:SrF₂: Review of Spectroscopic and Thermal Properties and Their Impact on Femtosecond and High Power Laser Performance // Opt. Mater. Express. 2011. V. 1. P. 489–502.
- Basiev T.T., Orlovskii Yu.V., Polyachenkova M.V., Fedorov P.P., Kouznetsov S.V., Konyushkin V.A., Osiko V.V., Alimov O.K., Dergachev A.Yu.* Continuous Tunable CW Lasing Near 2.75 μm in Diode-Pumped Er³⁺:SrF₂ and Er³⁺:CaF₂ Crystals // Quant. Electron. 2006. V. 36. № 7. P. 591–594. <https://doi.org/10.1070/QE2006v036n07ABEH013178>
- Alimov O.K., Basiev T.T., Doroshenko M.E., Fedorov P.P., Konyushkin V.A., Nakladov A.N., Osiko V.V.* Investigation of Nd³⁺ Ions Spectroscopic and Laser Properties in SrF₂ Fluoride Single Crystal // Opt. Mater. 2012. V. 34. № 5. P. 799–802. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.11.010>
- Saleta Reig D., Grauel B., Konyushkin V.A., Nakladov A.N., Fedorov P.P., Busko D., Howard I.A., Richards B.S., Resch-Genger U., Kuznetsov S.V., Turshatov A., Würtha C.* Upconversion Properties of SrF₂:Yb³⁺, Er³⁺ Single Crystals // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. P. 4093–4101. <https://doi.org/10.1039/c9tc06591a>
- Komandin G.A., Spector I.E., Fedorov P.P., Kuznetsov S.V., Ushakov S.N., Uslamina M.A., Nishchev K.N., Garibin E.A.* Long-Wavelength Optical Properties of the Ca_{0.33}Sr_{0.33}Ba_{0.33}F₂ Solid Solution Single Crystals // Optic. Mater. 2022. P. 112267. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112267>
- Woody C.L., Anderson D.F.* Calorimetry Using Size BaF₂ with Photosensitive Wire Chamber Readout // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. Sect. A. 1988. V. 265. P. 291–300.
- Kamada K., Nawata T., Inui Y., Yanagi H., Sato H., Yoshikawa A., Nikl M., Fukuda T.* Czochraalski Growth of 8 Inch Size BaF₂ Single Crystal for a Fast Scintillator // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res., Sect. A. 2005. V. 537. P. 159–162.
- Snetkov I.L., Yakovlev A.I., Palashov O.V.* CaF₂, BaF₂ and SrF₂ Crystals' Optical Anisotropy Parameters // Laser Phys. Lett. 2015. V. 12. P. 095001 (6 p.).
- Burnett J.H., Livene Z.H., Shirley E.L.* Intrinsic Birefringence in Calcium Fluoride and Barium Fluoride // Phys. Rev. 2007. V. 64. P. 241102(R).
- Klimm D., Rabe M., Bertram R., Uecker R., Parthier L.* Phase Diagram Analysis and Crystal Growth of Solid Solutions Ca_{1-x}Sr_xF₂ // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310. № 1. P. 152–155.
- Nafziger R.H.* High-Temperature Phase Relations in the System BaF₂–SrF₂ // J. Am. Ceram. Soc. 1971. V. 54. P. 467.
- Федоров П.П., Бучинская И.И., Ивановская Н.А., Коновалова В.В., Лаврищев С.В., Соболев Б.П.* Фазовая диаграмма системы CaF₂–BaF₂ // Докл. РАН. 2005. Т. 401. № 5. С. 652–654.
- Ushakov S.N., Uslamina M.A., Pynenkov A.A., Mishkin V.P., Nishchev K.N., Kuznetsov S.V., Chernova E.V., Fedorov P.P.* Growth and Physical Properties of CaSrBaF₆ Single Crystals // Condens. Matter Interph. 2021. V. 23. № 1. P. 93–100. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3310>

21. *Chang R.K., Lachina B., Pershan P.S.* Raman Scattering from Mixed Crystals // *Phys. Rev. Lett.* 1966. V. 17. № 14. P. 15–18.
22. *Lachina B., Pershan P.S.* Phonon Optical Properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ // *Phys. Rev. B.* 1970. V. 1. № 4. P. 1765–1786.
23. *Elliot R.J., Kramhansl J.A., Leath P.L.* The Theory and Properties of Randomly Disordered Crystals and Related Physical Systems // *Rev. Mod. Phys.* 1974. V. 46. P. 465.
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.46.465>
24. *Лившиц А.И., Иомин Л.М., Иванов Ю.Н.* Исследование флюоритоподобных твердых растворов системы $\text{BaF}_2\text{--SrF}_2$ методом ЯМР ^{19}F // *Журн. неорганической химии.* 1997. Т. 42. № 2. С. 298–301.
25. *Кузнецов С.В., Конюшкин В.А., Накладов А.Н., Чернова Е.В., Попов П.А., Пыntenков А.А., Ницев К.Н., Федоров П.П.* Исследование теплофизических характеристик монокристаллов твердых растворов $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2\text{--RF}_3$ ($\text{R} = \text{Ho}, \text{Pr}$) с флюоритовой структурой // *Неорганические материалы.* 2020. Т. 56. № 9. С. 1027–1033.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20090110>
26. *Черневская Э.Г.* Смешанные двухкомпонентные монокристаллы типа фтористый кальций-фтористый стронций и их оптические свойства // *Опт.-мех. пром-ть.* 1960. № 5. С. 28–32.
27. *Черневская Э.Г.* Твердость смешанных монокристаллов типа CaF_2 // *Опт.-мех. пром-ть.* 1966. № 7. С. 51–52.
28. *Черневская Э.Г., Ананьева Г.В.* О структуре смешанных кристаллов на основе CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 // *Физика твердого тела.* 1966. Т. 8. № 1. С. 216–219.
29. *Pastor R.C., Pastor A.C.* Solid Solutions of Metal Halides under a Reactive Atmosphere // *Mater. Res. Bull.* 1976. № 8. P. 1043–1050.
30. *Basiev T.T., Vasil'ev S.V., Doroshenko M.E., Konyushkin V.A., Kouznetsov S.V., Osiko V.V., Fedorov P.P.* Efficient Lasing in Diode-Pumping $\text{Yb}^{3+}:\text{CaF}_2\text{--SrF}_2$ Solid Solution Single Crystals // *Quant. Electron.* 2007. V. 37. № 10. P. 934–937.
<https://doi.org/10.1070/QE2007v037n10ABEH013662>
31. *Кузнецов С.В., Александров А.А., Федоров П.П.* Фторидная оптическая нанокерамика // *Неорганические материалы.* 2021. Т. 57. № 5. С. 583–607.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21060075>
32. *Basiev T.T., Doroshenko M.E., Fedorov P.P., Konyushkin V.A., Kouznetsov S.V., Osiko V.V., Akchurin M.Sh.* Efficient Laser Based on $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2\text{--YbF}_3$ Nanoceramics // *Opt. Lett.* 2008. V. 33. № 5. P. 521–523.
<https://doi.org/10.1364/OL.33.000521>
33. *Zhu C., Song J., Mei B., Li W., Liu Z.* Fabrication and Optical Characterizations of $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2\text{--NdF}_3$ Transparent Ceramics // *Mater. Lett.* 2016. V. 167. P. 115–117.
34. *Zhou Z., Mei B., Song J., Li W., Yang Y., Yi G.* Effects of Sr^{2+} Content on Microstructure and Spectroscopic Properties of Nd^{3+} Doped $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ Transparent Ceramics // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 811. P. 152046.
35. *Chen X., Wu Y.* High-Entropy Transparent Fluoride Laser Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. V. 103. № 2. P. 750–756.
<https://doi.org/10.1111/jace.16842>
36. *Берман Р.* Теплопроводность твердых тел. М.: Мир, 1979. 286 с.
37. *Попов П.А., Федоров П.П.* Теплопроводность фторидных оптических материалов. Брянск: Группа компаний “Десяточка”, 2012. 210 с. ISBN 978-5-91877-093-1
38. *Popov P.A., Dykel'skii K.V., Mironov I.A., Demidenko V.A., Smirnov A.N., Smolyanskii P.L., Fedorov P.P., Osiko V.V., Basiev T.T.* Thermal Conductivity of CaF_2 Optical Ceramics // *Dokl. Phys.* 2007. V. 52. № 1. P. 7–9.
<https://doi.org/10.1134/S1028335807010028>
39. *Popov P.A., Fedorov P.P., Konyushkin V.A., Nakladov A.N., Kouznetsov S.V., Osiko V.V., Basiev T.T.* Thermal Conductivity of Single Crystals of $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ Solid Solution // *Dokl. Phys.* 2008. V. 53. № 8. P. 413–415.
<https://doi.org/10.1134/S1028335808080016>
40. *Popov P.A., Fedorov P.P., Kouznetsov S.V., Konyushkin V.A., Osiko V.V., Basiev T.T.* Thermal Conductivity of Single Crystals of $\text{Ba}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ // *Dokl. Phys.* 2008. V. 53. № 7. P. 353–355.
<https://doi.org/10.1134/S1028335808070045>
41. *Popov P.A., Moiseev N.V., Karimov D.N., Sorokin N.I., Sulyanova E.A., Sobolev B.P., Konyushkin V.A., Fedorov P.P.* Thermophysical Characteristics of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ Solid-Solution Crystals ($0 \leq x \leq 1$) // *Crystallogr. Rep.* 2015. V. 60. № 1. P. 116–122.
<https://doi.org/10.1134/S1063774515010186>
42. *Попов П.А., Круговых А.А., Конюшкин В.А., Накладов А.Н., Кузнецов С.В., Федоров П.П.* Теплопроводность монокристаллов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ // *Неорганические материалы.* 2021. Т. 57. № 6. С. 658–662.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21060087>
43. *Попов П.А., Круговых А.А., Зенцова А.А., Конюшкин В.А., Накладов А.Н., Кузнецов С.В., Федоров П.П.* Теплопроводность монокристаллов твердых растворов системы $\text{CaF}_2\text{--BaF}_2$ // *Неорганические материалы.* 2022. Т. 58. № 4. С. 414–420.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22040133>
44. *Fedorov P.P., Osiko V.V.* Crystal Growth of Fluorides // *Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials* / Ed. Capper P. Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications. N. Y. Wiley, 2005. P. 339–356.
45. *Воронько Ю.К., Осико В.В., Удовенчик В.Т., Фурсиков М.М.* Оптические свойства кристаллов $\text{CaF}_2\text{--Dy}^{3+}$ // *ФТТ.* 1965. Т. 7. С. 267–273.
46. *Pastor R.C.* Crystal Growth of Metal Fluorides for CO_2 Laser Operation II. Optimization of the Reactive Atmosphere Process (RAP) Choice // *J. Cryst. Growth.* 1999. V. 203. P. 421–424.
47. *Popov P.A., Sidorov A.A., Kul'chenkov E.A., Anishchenko A.M., Avetissov I.C., Sorokin N.I., Fedorov P.P.* Thermal Conductivity and Expansion of PbF_2 Single Crystals // *Ionic.* 2017. V. 23. № 1. P. 233–239.
<https://doi.org/10.1007/s11581-016-1802-2>
48. *Popov P.A., Fedorov P.P., Kouznetsov S.V., Konyushkin V.A., Osiko V.V., Basiev T.T.* Thermal Conductivity of Single Crystals of $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ Solid Solutions // *Dokl. Phys.* 2008. V. 53. № 4. P. 198–200.
<https://doi.org/10.1134/S102833580804006X>
49. *Kazanskii S.A., Ryskin A.I., Nikiforov A.E., Zaharov A.Y., Ougrumov M.Y., Shakurov G.S.* EPR Spectra and Crystal Field of Hexamer Rare-Earth Clusters in Fluorites // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 72. № 1. P. 014127.