

УДК 535.37

МЕХАНИЗМЫ АП-КОНВЕРСИОННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ $\text{BaF}_2\text{—HoF}_3$ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ НА УРОВЕНЬ 5I_5 ИОНОВ Ho^{3+}

© 2020 г. А. А. Ляпин¹, *, П. А. Рябочкина¹, А. С. Ермаков¹, С. В. Гушин¹, П. П. Федоров²

¹Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва,
ул. Большевистская, 68, Саранск, 430005 Россия

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

*e-mail: andrei_lyapin@mail.ru

Поступила в редакцию 20.01.2020 г.

После доработки 16.05.2020 г.

Принята к публикации 18.05.2020 г.

Представлены результаты исследования ап-конверсионной люминесценции кристаллов $\text{BaF}_2\text{—HoF}_3$ в видимом спектральном диапазоне длин волн при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 890 нм на уровень 5I_5 ионов Ho^{3+} . При данном способе возбуждения предложены механизмы, ответственные за возникновение ап-конверсионной люминесценции с уровней 5F_3 , $^5S_2(^5F_4)$ и 5F_5 ионов Ho^{3+} .

Ключевые слова: ап-конверсионная люминесценция, фторидные кристаллы, ионы Ho^{3+} , инфракрасный лазер

DOI: 10.31857/S0002337X20100097

ВВЕДЕНИЕ

Ап-конверсионные материалы, легированные редкоземельными (РЗ) ионами, широко используются для различных практических применений. Эти материалы используются в качестве маркеров для выявления контрафактной продукции, визуализаторах лазерного излучения, твердотельных лазерах, биологических сенсорах, в солнечных батареях для увеличения эффективности их работы [1–6].

В последнее десятилетие большое количество работ посвящено изучению ап-конверсионной люминесценции РЗ-ионов в различных кристаллических соединениях при возбуждении лазерным излучением в области 0.7–1.1 мкм [3, 7–9]. В значительной степени это обусловлено высоким пропусканием излучения данного спектрального диапазона биологическими тканями, что позволяет с использованием ап-конверсионных материалов проводить глубокую визуализацию их структуры.

Ап-конверсионная люминесценция при возбуждении в области биологического окна прозрачности ткани может быть получена при возбуждении уровня 5I_5 ионов Ho^{3+} лазерным излучением в области 900 нм. Ап-конверсионная люминесценция при таких условиях возбуждения была исследована в кристаллах $\text{LiYF}_4\text{:Ho}$ [10], $\text{CaF}_2\text{:Ho}$ [11],

сульфидных стеклах $\text{Ge}_{30}\text{Ga}_2\text{As}_8\text{S}_{60}\text{:Ho}$, Tb [12] и $\text{Ge}_{30}\text{Ga}_2\text{As}_8\text{S}_{60}\text{:Ho}$, Yb [13].

К настоящему времени характеристики ап-конверсионной люминесценции также хорошо изучены в различных фторидных и оксидных соединениях, легированных ионами Yb^{3+} и солегированных ионами Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} , при возбуждении лазерным излучением с длиной волны в области 972 нм на уровень $^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+} [7–9, 14]. В работах [7–9, 14] обсуждаются возможности использования ап-конверсионных частиц, легированных ионами Yb^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} , для биоимиджинга, фотодинамической и фототермальной терапии, в качестве биометок для лазерной сканирующей микроскопии, температурных сенсоров.

Наряду с биомедицинскими применениями ап-конверсионная схема возбуждения материалов, легированных РЗ-ионами, инфракрасными фотонами с высокой энергией может использоваться для создания лазеров в видимом диапазоне длин волн. Например, в работе [2] на кристаллах $\text{LiYF}_4\text{:Er}$ при возбуждении на уровень $^4I_{11/2}$ ионов Er^{3+} излучением с длиной волны 974 нм была получена лазерная генерация на длине волны 552 нм с дифференциальным КПД 19% и выходной мощностью 0.774 Вт.

Следует заметить, что качественные и количественные характеристики ап-конверсионной люминесценции РЗ-ионов во многом зависят от матрицы соединения. Например, фторидные материалы со структурой флюорита, легированные РЗ-ионами, проявляют эффективную ап-конверсионную люминесценцию благодаря некоторым особенностям, а именно: низкой энергии фонона (например, по сравнению с оксидными материалами) и склонностью ионов активаторов к образованию кластеров даже при их концентрации 0.1 ат. % и выше [8, 11, 14–18]. Образование кластеров РЗ-ионов в данных матрицах приводит к уменьшению расстояния между атомами-допантами и тем самым увеличивает вероятность ап-конверсионных механизмов, основанных на межзонном взаимодействии.

Анализ литературных данных выявил, что в настоящее время не проводилось исследование ап-конверсионной люминесценции в кристаллах $\text{BaF}_2\text{-HoF}_3$ ($\text{BaF}_2\text{:Ho}$) при возбуждении на энергетический уровень 5I_5 ионов Ho^{3+} лазерным излучением с длиной волны 890 нм. Целью настоящей работы являлось установление механизмов ап-конверсионной люминесценции кристаллов $\text{BaF}_2\text{:Ho}$ при возбуждении на уровень 5I_5 ионов Ho^{3+} и сравнительный анализ ее характеристик с аналогичными характеристиками для кристаллов $\text{CaF}_2\text{:Ho}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы $\text{BaF}_2\text{:Ho}$ и $\text{CaF}_2\text{:Ho}$ были выращены методом Бриджмена (метод вертикально направленной кристаллизации) в вакуумной камере в графитовых тиглях с графитовыми тепловыми экранами и графитовыми нагревателями сопротивления [18].

Для регистрации спектров поглощения ионов Ho^{3+} в исследуемых кристаллах фторидов бария использовался двухлучевой спектрофотометр с двойным монохроматором Perkin Elmer Lambda 950.

Спектры ап-конверсионной люминесценции ионов Ho^{3+} при импульсном возбуждении лазерным излучением с $\lambda_{\text{изл}} = 890$ нм в исследованных образцах регистрировались с помощью спектрофотометра Horiba FHR 1000 с использованием Boxcar Integrator SR-200. Детектором излучения служил фотоэлектронный умножитель Hamamatsu R928 (постоянная времени 1.2 нс), работающий в токовом режиме.

В качестве источника возбуждения использовался перестраиваемый титан-сапфировый лазер с длиной волны излучения 890 нм, длительностью импульса возбуждения 20 нс и частотой повторения 10 Гц. Для регистрации кинетики разгорания и затухания люминесценции использовался

осциллограф Tektronix TDS 2022C с полосой пропускания ~ 200 МГц.

Для расчета координат цветности использовалась стандартная колориметрическая система МКО 1931 (x, y).

Все измерения были проведены при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры поглощения кристалла $\text{BaF}_2\text{-1 мол. \% HoF}_3$ ($\text{BaF}_2\text{:Ho(1\%)}$) в спектральном диапазоне 300–2150 нм. Наблюдаемые полосы поглощения соответствуют внутри-конфигурационным $4f\text{-}4f$ -электронным переходам $^5I_8 \rightarrow ^5G_5$, $^5I_8 \rightarrow ^5G_6$, $^5I_8 \rightarrow ^5F_2 + ^3K_8$, $^5I_8 \rightarrow ^5F_3$, $^5I_8 \rightarrow ^5S_2(^5F_4)$, $^5I_8 \rightarrow ^5F_5$, $^5I_8 \rightarrow ^5I_4$, $^5I_8 \rightarrow ^5I_5$, $^5I_8 \rightarrow ^5I_6$, $^5I_8 \rightarrow ^5I_7$ ионов Ho^{3+} . На вставке к рис. 1 приведен спектр поглощения оптического перехода $^5I_8 \rightarrow ^5I_5$ ионов Ho^{3+} в увеличенном масштабе. Стрелкой на спектре показана длина волны возбуждения ап-конверсионной люминесценции, которая соответствует области максимума поглощения.

Спектры ап-конверсионной люминесценции ионов Ho^{3+} в монокристаллах $\text{BaF}_2\text{:Ho}$ и $\text{CaF}_2\text{:Ho}$ при возбуждении лазерным излучением с $\lambda_{\text{изл}} = 890$ нм, обусловленные переходами $^5F_3 \rightarrow ^5I_8$, $^5S_2(^5F_4) \rightarrow ^5I_8$, $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ этих ионов, представлены на рис. 2. Наибольшая относительная интенсивность люминесценции ионов Ho^{3+} во всех образцах приходится на красную область спектра, соответствующую переходу $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ этих ионов.

Из спектров люминесценции, представленных на рис. 2, были рассчитаны координаты цветности, указанные там же.

Изучение механизмов, ответственных за заселение и разгрузку энергетических уровней, между которыми возникает ап-конверсионная люминесценция, проводилось на основе анализа кинетики разгорания и затухания люминесценции с уровней 5F_3 , $^5S_2(^5F_4)$ и 5F_5 ионов Ho^{3+} .

Заселение и разгрузка энергетических уровней, с которых осуществляется ап-конверсионная люминесценция, может осуществляться в результате следующих основных механизмов: поглощения с возбужденного состояния (ESA) [19], кооперативных процессов [20] и последовательной безызлучательной передачи энергии (ETU) [21]. Если за заселение энергетического уровня ответственны процессы ESA, то люминесценция с данного уровня будет характеризоваться быстрым разгоранием (с учетом временного разрешения регистрирующей аппаратуры). В случае кооперативных и ETU-процессов, обусловленных межзонным взаимодействием, длительность раз-

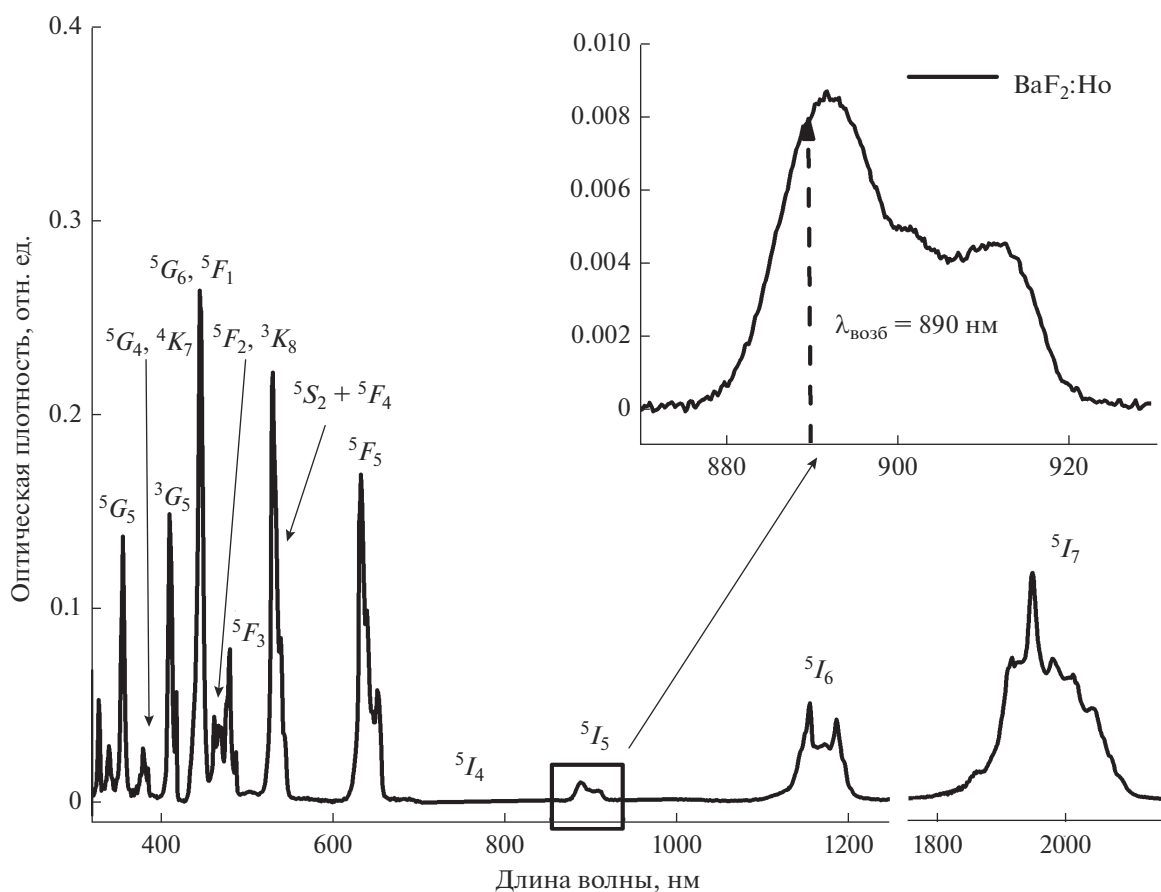


Рис. 1. Спектр поглощения кристалла $\text{BaF}_2:\text{Ho}$ (1%), $T = 300$ К.

горания люминесценции будет в порядке превосходить длительность импульса возбуждения.

Кинетика разгорания и затухания люминесценции в кристаллах $\text{BaF}_2:\text{Ho}$ и $\text{CaF}_2:\text{Ho}$, с уровней 5F_3 , $^5S_2(^5F_4)$, 5F_5 показана на рис. 3.

Значения длительности процессов разгорания τ_r и времени затухания τ_d люминесценции с уровней 5F_3 , $^5S_2(^5F_4)$ и 5F_5 ионов Ho^{3+} для кристаллов $\text{BaF}_2:\text{Ho}$ и $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ представлены в табл. 1. В качестве времени затухания люминесценции при-

нималось время, в течение которого интенсивность люминесценции уменьшается в e раз.

Из анализа кинетики затухания люминесценции с уровня 5F_3 ионов Ho^{3+} как для кристаллов $\text{BaF}_2:\text{Ho}$, так и для кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ (рис. 3) следует, что участок разгорания люминесценции отсутствует. Этот результат свидетельствует о том, что уровень 5F_3 ионов Ho^{3+} в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ и $\text{BaF}_2:\text{Ho}$ в основном заселяется в результате поглощения с возбужденного состояния 5I_5 . Данный процесс показан на рис. 4 и заключается в

Таблица 1. Значения длительности процессов разгорания (τ_r) и времени затухания (τ_d) люминесценции с уровней 5F_3 , $^5S_2(^5F_4)$ и 5F_5 ионов Ho^{3+} для кристаллов $\text{BaF}_2:\text{Ho}$ и $\text{CaF}_2:\text{Ho}$

Кристалл	τ_r , мкс	τ_d , мкс	τ_r , мкс	τ_d , мкс	τ_r , мкс	τ_d , мкс
	5F_5 ($\lambda = 657$ нм)		$^5S_2(^5F_4)$ ($\lambda = 545$ нм)		5F_3 ($\lambda = 485$ нм)	
$\text{BaF}_2:\text{Ho}(1\%)$	0.3	43.6	3.5	42.4	—	8.2
$\text{BaF}_2:\text{Ho}(5\%)$	0.3	45.3	2.9	25.1	—	5.8
$\text{CaF}_2:\text{Ho}(1\%)$	0.1	9.2	0.5	5.1	—	3.0
$\text{CaF}_2:\text{Ho}(5\%)$	0.1	12.9	0.3	3.9	—	2.5

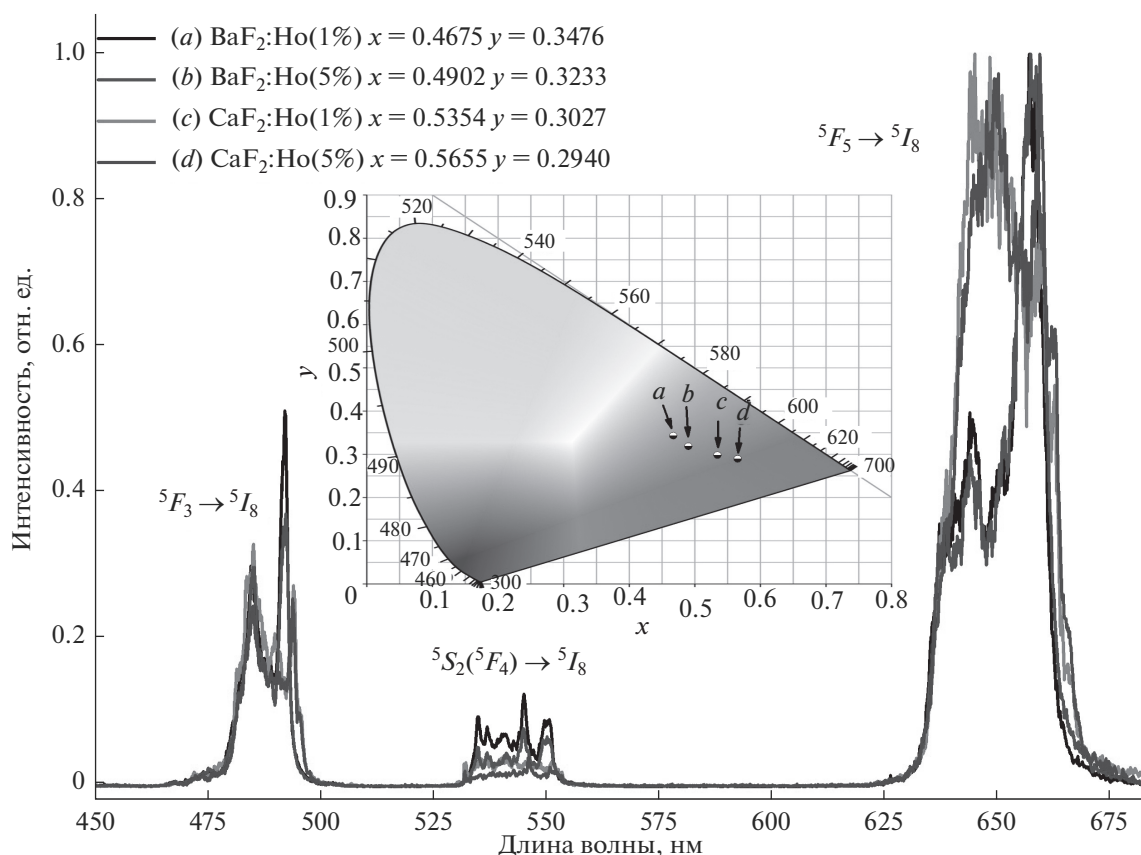


Рис. 2. Спектры ап-конверсионной люминесценции ионов Ho^{3+} для монокристаллов $\text{BaF}_2:\text{Ho}$ и $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ при $T = 300$ К.

следующем. При поглощении падающего фотона с длиной волны 890 нм ионы Ho^{3+} из основного состояния 5I_8 переходят на возбужденный уровень 5I_5 . Далее ионы Ho^{3+} , находящиеся на уровне 5I_5 , вновь поглощают падающий фотон и переходят на уровень 5G_6 , с которого за счет безызлучательной многофононной релаксации заселяется уровень 5F_3 (рис. 4).

Для кинетики разгорания и затухания люминесценции с уровней ${}^5S_2({}^5F_4)$ (рис. 3б) и 5F_5 (рис. 3в) ионов Ho^{3+} наблюдается сдвиг по времени максимума сигнала люминесценции относительно импульса возбуждения, который на порядок превосходит длительность импульса возбуждения. Значения длительности процесса разгорания люминесценции для образца $\text{BaF}_2:\text{Ho}(1\%)$ с уровней ${}^5S_2({}^5F_4)$ и 5F_5 составляют 3.5 и 0.3 мкс соответственно. Данный результат свидетельствует о том, что заселение уровней ${}^5S_2({}^5F_4)$ и 5F_5 осуществляется в результате межионного взаимодействия ионов Ho^{3+} . С учетом энергетических резонансов между уровнями ионов Ho^{3+} были предложены возможные процессы заселения уровней ${}^5S_2({}^5F_4)$. Они включают в себя: безызлучательный перенос энер-

гии (${}^5I_5 + {}^5I_6 \rightarrow {}^5S_2({}^5F_4) + {}^5I_8$) и кросс-релаксацию (${}^5F_3 + {}^5F_5 \rightarrow 2{}^5S_2({}^5F_4)$) ионов Ho^{3+} . Данные процессы обозначены на рис. 4 как ETU1 и CR1. Заселение уровня 5F_5 может осуществляться за счет процесса безызлучательного переноса энергии (${}^5I_5 + {}^5I_7 \rightarrow {}^5F_5 + {}^5I_8$). На рис. 4 он обозначен как ETU2.

Для кристаллов $\text{BaF}_2:\text{Ho}$ значения времени затухания люминесценции с уровней 5F_3 и ${}^5S_2({}^5F_4)$ уменьшаются с увеличением концентрации ионов Ho^{3+} . Данный факт можно объяснить тем, что с ростом концентрации ионов Ho^{3+} увеличивается эффективность процессов межионного взаимодействия, участвующих в разгрузке данных уровней. Как отмечалось выше, для фторидных кристаллов со структурой флюорита, легированных РЗ-ионами, характерно образование кластеров из РЗ-ионов [15, 16]. При увеличении концентрации РЗ-ионов в твердых растворах флюоритовой структуры концентрация кластеров резко возрастает. При этом начиная с определенной концентрации (6–8 мол. %) наступает явление перколяции. Явление перколяции заключается в пространственном соприкосновении кластеров друг с другом и формировании т. н. суперкластеров, в

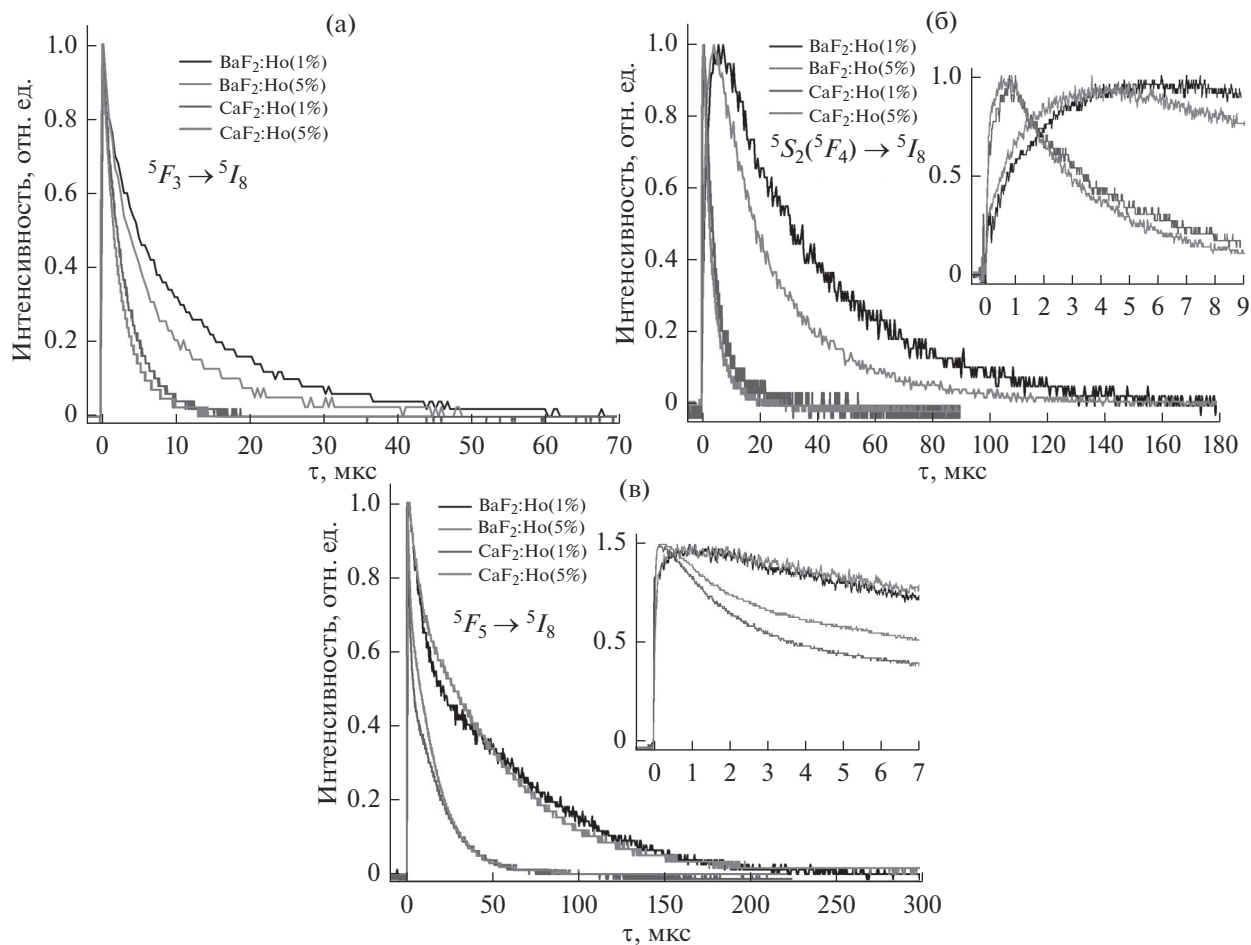


Рис. 3. Кинетика разгорания и затухания люминесценции ионов Ho³⁺ с уровнями ⁵F₃ (а), ⁵S₂(⁵F₂) (б) и ⁵F₅ (в) в кристаллах BaF₂:Ho и CaF₂:Ho.

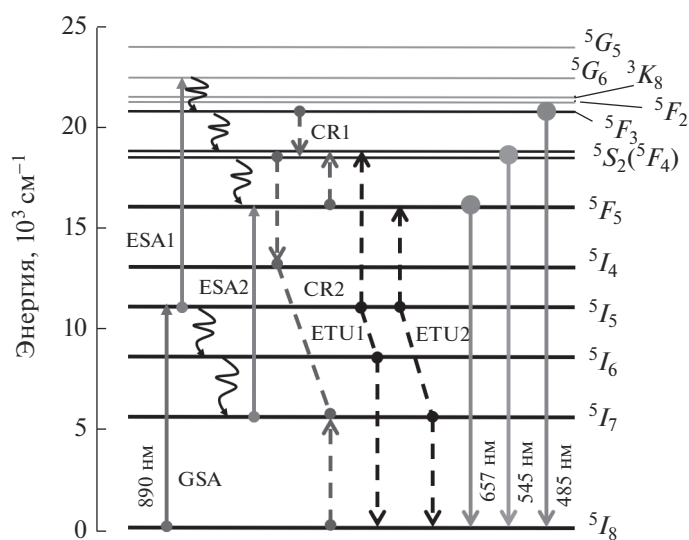


Рис. 4. Диаграмма энергетических уровней ионов Ho³⁺ с указанием: перехода ⁵I₈ → ⁵I₅ ионов Ho³⁺, на котором осуществлялось возбуждение люминесценции; переходов, соответствующих ап-конверсионной люминесценции этих ионов; процессов, ответственных за возникновение ап-конверсионной люминесценции [22].

которых сосредотачиваются РЗ-элементы [23]. Образование кластеров и суперкластеров при увеличении концентрации ионов Ho^{3+} в кристаллах $\text{BaF}_2\text{—HoF}_3$ приводит к возрастанию взаимодействующих пар ионов Ho^{3+} и эффективности процессов межионного взаимодействия. Уровни 5F_3 и ${}^5S_2({}^5F_4)$ могут эффективно разгружаться за счет процессов кросс-релаксации CR1 (${}^5F_3 + {}^5F_5 \rightarrow 2{}^5S_2({}^5F_4)$) и CR2 (${}^5S_2({}^5F_4) + {}^5I_8 \rightarrow {}^5I_4 + {}^5I_7$).

Кинетика разгорания и затухания люминесценции для кристаллов $\text{CaF}_2\text{:Ho}$ и $\text{BaF}_2\text{:Ho}$ характеризуется различными значениями длительности процесса разгорания люминесценции и времени затухания. Видно, что значения длительности разгорания и времени затухания люминесценции с соответствующих энергетических уровней ионов Ho^{3+} для кристаллов $\text{BaF}_2\text{:Ho}$ превосходят аналогичные значения для $\text{CaF}_2\text{:Ho}$. Например, значения длительности разгорания люминесценции с уровня ${}^5S_2({}^5F_4)$ составляют 3.5 и 0.5 мкс для кристаллов $\text{BaF}_2\text{:Ho}$ (1%) и $\text{CaF}_2\text{:Ho}$ (1%) соответственно. Такое различие может быть обусловлено различной вероятностью ап-конверсионных процессов безызлучательной передачи энергии, зависящей от особенностей образования в них кластеров. Другая причина, влияющая на различный характер ап-конверсионных процессов в кристаллах $\text{CaF}_2\text{:Ho}$ и $\text{BaF}_2\text{:Ho}$, может быть связана с различием их фононных спектров (466 см^{-1} [24] для CaF_2 и 319 см^{-1} для BaF_2 [24]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлено возникновение эффективной ап-конверсионной люминесценции в видимом диапазоне спектра в кристаллах $\text{BaF}_2\text{:Ho}$ при возбуждении на уровень 5I_5 ионов Ho^{3+} лазерным излучением с длиной волны 890 нм.

Предложены возможные механизмы возникновения ап-конверсионной люминесценции в кристаллах $\text{BaF}_2\text{:Ho}$, обусловленной оптически переходами ${}^5F_3 \rightarrow {}^5I_8$, ${}^5S_2({}^5F_4) \rightarrow {}^5I_8$, ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ ионов Ho^{3+} .

Показано, что при заселении уровня 5F_3 ионов Ho^{3+} доминируют процессы поглощения с возбужденного состояния. Заселение уровней ${}^5S_2({}^5F_4)$ и 5F_5 происходит в основном за счет процессов последовательной безызлучательной передачи энергии и кросс-релаксации.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет средств гранта президента Российской Федерации (проект МК-2168.2019.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Auzel F.* Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. № 1. P. 139–174. <https://doi.org/10.1021/cr020357g>
2. *Moglia F., Müller S., Reichert F., Metz P., Calmano T., Kränkel C., Heumann E., Huber G.* Efficient Upconversion-Pumped Continuous Wave $\text{Er}^{3+}\text{:LiLuF}_4$ Lasers // *Opt. Mater.* 2015. V. 42. P. 167–173. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.01.004>
3. *Vetrone F., Naccache R., Zamarrón A., Juarranz de la Fuente A., Sanz-Rodríguez F., Martínez Maestro L., Martí Rodríguez E., Jaque D., Garcí'a Sole' J., Capobianco J.A.* Temperature Sensing Using Fluorescent Nanothermometers // *ACS Nano.* 2010. V. 4. № 6. P. 3254–3258. <https://doi.org/10.1021/nn100244a>
4. *Lyapin A.A., Ryabochkina P.A., Ushakov S.N., Fedorov P.P.* Visualiser of Two-Micron Laser Radiation Based on Ho:CaF_2 Crystals // *Quantum Electron.* 2014. V. 44. № 6. P. 602–605. <https://doi.org/10.1070/QE2014v044n06ABEH015423>
5. *Крутько В.А., Рябова А.В., Комова М.Г., Попов А.В., Волков В.В., Каргин Ю.Ф., Лощенков В.Б.* Синтез и люминесценция ультрадисперсных соединений $\text{Gd}_{11}\text{SiP}_3\text{O}_{26}$, $\text{Gd}_{14}\text{B}_6\text{Ge}_2\text{O}_{34}$, активированных ионами Er^{3+} и Yb^{3+} , для диагностики рака // *Неорган. материалы.* 2013. Т. 49. № 1. С. 45–51. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13010041>
6. *Георгобиани А.Н., Грузинцев А.Н., Бармты К., Беннанул П.* Инфракрасная люминесценция соединений $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Er}^{3+}$ и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}$ // *Неорган. материалы.* 2004. Т. 40. № 1. С. 963–968.
7. *Dong N.N., Pedroni M., Piccinelli F., Conti G., Sbarbati A., Enrique Ramí' rez-Herna' ndez J., Martí' nez Maestro L., Carmen Iglesias-de la Cruz M., Sanz-Rodríguez F., Juarranz A., Chen F., Vetrone F., Capobianco J.A., Garcí'a Sole' J., Bettinelli M., Jaque D., Speghini A.* NIR-to-NIR Two-Photon Excited $\text{CaF}_2\text{:Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ Nanoparticles: Multifunctional Nanoprobe for Highly Penetrating Fluorescence Bio-Imaging // *ACS Nano.* 2011. V. 5. № 11. P. 8665–8671. <https://doi.org/10.1021/nn202490m>
8. *Gnach A., Bednarkiewicz A.* Lanthanide-Doped Up-Converting Nanoparticles: Merits and Challenges // *Nanotoday.* 2012. V. 7. № 6. P. 532–563. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2012.10.006>
9. *Hu H., Yu M., Li F., Chen Z., Gao X., Xiong L., Huang Ch.* Facile Epoxidation Strategy for Producing Amphiphilic Up-Converting Rare-Earth Nanophosphors as Biological Labels // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. P. 7003–7009. <https://doi.org/10.1021/cm801215t>
10. *Wnuk A., Kaczkan M., Frukacz Z., Pracka I., Chadeyron G., Joubert M.-F., Malinowska M.* Infra-red to Visible Up-conversion in Holmium-doped Materials // *J. Alloys Compd.* 2002. V. 341. № 1–2. P. 353–357. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00036-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00036-1)
11. *Bullock S.R., Reddy B.R., Venkateswarlu P.* Site-Selective Energy Upconversion in $\text{CaF}_2\text{:Ho}^{3+}$ // *J. Opt. Soc. Am. B.* 1997. V. 14. № 3. P. 553–559. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.14.000553>

12. *Lee T.H., Heo J., Choi Y.G., Park B.J., Chung W.J.* Emission Properties of Ho³⁺/Tb³⁺ Co-Doped in Ge₃₀-Ga₂As₈S₆₀ Glass // *J. Appl. Phys.* 2004. V. 96. № 9. P. 4827.
<https://doi.org/10.1063/1.1796519>
13. *Choi Y.-G., Park B.-J., Kim K.-H.* Optical Amplifier Incorporating Therein Holmium-Doped Optical Fiber: Patent № US 6,583,927 B2. Jun. 24, 2003.
14. *Pak A.M., Ermakova Yu.A., Kuznetsov S.V., Ryabova A.V., Pominova D.V., Voronov V.V.* Efficient Visible Range SrF₂:Yb:Er- and SrF₂:Yb:Tm-Based Up-Conversion Luminophores // *J. Fluorine Chem.* 2017. V. 194. P. 16–22.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2016.12.002>
15. *Seelbinder M.B., Wright J.C.* Site-Selective Spectroscopy of CaF₂:Ho³⁺ // *Phys. Rev. B.* 1979. V. 20. № 10. P. 4308–4320.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.20.4308>
16. *Kazanskii S.A., Ryskin A.I., Nikiforov A.E., Zaharov A.Yu., Ougrumov M.Yu., Shakurov G.S.* EPR Spectra and Crystal Field of Hexamer Rare-Earth Clusters in Fluorites // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 72. № 1. P. 014127.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.014127>
17. *Lyapin A.A., Gushchin S.V., Kuznetsov S.V., Ryabochkina P.A., Ermakov A.S., Proydakova V.Yu., Voronov V.V., Fedorov P.P., Artemov S.A., Yaprntsev A.D., Ivanov V.K.* Infrared-to Visible Upconversion Luminescence in SrF₂:Er Powders upon Excitation of the ⁴I_{13/2} level // *Opt. Mater. Exp.* 2018. V. 8. № 7. P. 1863–1869.
<https://doi.org/10.1364/OME.8.001863>
18. *Fedorov P.P., Osiko V.V.* Crystal Growth of Fluorides. In: *Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials* / Ed. Capper P. Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications. John Wiley & Son. 2005. P. 339–356.
<https://doi.org/10.1002/9780470012086>
19. *Bloembergen N.* Solid State Infrared Quantum Counters // *Phys. Rev. Lett.* 1959. V. 2. № 3. P. 84–85.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.2.84>
20. *Овсянкин В.В., Феофилов П.П.* О механизме суммирования электронных возбуждений в активированных кристаллах // *Письма в ЖЭТФ.* 1966. Т. 3. С. 494–497.
21. *Auzel F.* Compter Guantique Par Transfer! d’Energie de Tm³⁺ Dans un Tungstate Mixte et Dans un Verre Geminate // *C.R. Acad. Sci. Paris, B.* 1966. V. 263. P. 819–821.
22. *Mujaji M., Comins J.D.* Laser-Selective Excitation Spectra of Ho³⁺ Ions in BaF₂ Crystals // *J. Lumin.* 1998. V. 78. № 2. P. 167–172.
[https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(97\)00279-2](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(97)00279-2)
23. *Понов П.А., Федоров П.П.* Теплопроводность фторидных оптических материалов. Брянск: Группа компаний “Десяточка”, 2012. С. 210.
24. *Richman I.* Longitudinal Optical Phonons in CaF₂, SrF₂, and BaF₂ // *J. Chem. Phys.* 1964. V. 41. № 9. P. 2836–2837.
<https://doi.org/10.1063/1.1726360>