

УДК 546.05

## ФТОРИДНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ НАНОКЕРАМИКА

© 2021 г. С. В. Кузнецов<sup>1</sup>, \*, А. А. Александров<sup>1</sup>, П. П. Федоров<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: kouznetzovsv@gmail.com

Поступила в редакцию 28.08.2020 г.

После доработки 25.12.2020 г.

Принята к публикации 29.12.2020 г.

Рассмотрены методы получения фторидной оптической нанокерамики и определены закономерности компактирования порошков. Обсуждены основные недостатки получаемых керамик с позиции физико-химических свойств фторидов. Лазерная генерация на керамиках была получена в видимом (празеоим) и ИК-диапазонах (неодим, эрбий, тулий и иттербий) спектра. Преимуществами оптической керамики являются возможность получения образцов большой апертуры с улучшенными механическими характеристиками, наличие собственного набора дефектов, в том числе массовое полисинтетическое двойникование, что приводит к появлению новых оптических центров.

**Ключевые слова:** оптическая керамика, фториды, люминофоры, лазеры, сцинтилляторы**DOI:** 10.31857/S0002337X21060075

### ВВЕДЕНИЕ

Со времени создания в 1964 году первого керамического лазера на основе  $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{2+}$  [1] практический интерес к керамическим лазерам был невысок из-за низкой выходной мощности лазерного излучения по сравнению с монокристаллами [2, 3]. С тех пор перечень используемых монокристаллов фторидов в лазерах значительно расширился [4] и включает в себя помимо  $\text{CaF}_2$  [5, 6] такие матрицы, как  $\text{LiYF}_4$  [7–9],  $\text{LiCaAlF}_6$  [10–13],  $\text{LiSrAlF}_6$  [13],  $\text{SrF}_2$  [14],  $\text{BaF}_2$  [15, 16],  $\text{LiF}$  [17] и ряд других. Одним из существенных недостатков монокристаллов фторидов являются невысокие механические характеристики, склонность к спайности и раскалыванию при механическом воздействии или интенсивной оптической накачке. Склонность к пиролизу накладывает ограничения на параметры проведения процессов синтеза, а механические характеристики можно улучшить за счет разработки керамики. Наглядным примером является редкий минерал – оптически прозрачный керамический флюорит из уникального Сурганского месторождения на южном Урале [18, 19].

Конструкционные керамики на основе различных классов химических веществ были успешно разработаны во второй половине XX века, в том числе в Государственном оптическом институте им. С.И. Вавилова (ГОИ). Систематически исследованы физико-химические процессы, протекающие в поликристаллическом брикете в условиях одновременного воздействия высоких температур и давлений, кинетики уплотнения дисперсных

порошков и собирательной рекристаллизации, механизмы образования текстуры и т.д. [20–26]. Исследования проводились на порошках со средним размером зерен от 0.1 до 10 мкм при температурах до 1400°C и давлении до 500 МПа.

Было установлено, что основными элементарными механизмами массопереноса являются пластическая деформация путем трансляционно-скольжения и частично двойникования по кристаллографическим плоскостям, а также пластическая деформация путем зернограничного скольжения. Установлено определяющее влияние рекристаллизационных процессов на скорость и степень уплотнения брикета в условиях одновременного воздействия высоких давлений и температур, структуру и свойства получаемых керамик [24]. Были разработаны методы синтеза и освоен выпуск исходного сырья для различных видов оптической керамики, в частности, из фторидов магния, кальция и бария. Спроектировано и изготовлено технологическое оборудование для изготовления оптической керамики в виде дисков и полусфер диаметром до 350 мм. Достиженные успехи позволили утверждать, что “оптическая керамика может быть получена из любого оптически прозрачного вещества” [26]. В действительности это утверждение оказалось не вполне корректным. Керамика обладает разной степенью прозрачности. Керамика, получаемая из веществ с некубической кристаллической решеткой ( $\text{MgF}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др.), скорее относится к категории просвечивающей (translucent) [27]. Причиной этого является

**Таблица 1.** Основные методы компактирования керамик

| Название метода   | Источник            |
|---|---------------------|
| Горячее формование ( <b>ГФ</b> )/глубокая пластическая деформация монокристаллов/керамизация монокристаллов | [54–70]             |
| Горячее прессование ( <b>ГП</b> )   | [1, 20, 67, 71–120] |
| Горячее изостатическое прессование ( <b>ГИП</b> )   | [121–124]           |
| Искровое плазменное спекание ( <b>ИПС</b> )   | [98, 125–140]       |
| Спекание  | [102, 141–146]      |

неустраняемая некогерентность межзеренных границ, приводящая к существенным оптическим потерям в видимом спектральном диапазоне, хотя в ИК- и, особенно, в терагерцовом диапазонах высокое оптическое пропускание может быть достигнуто [20, 28]. Для получения лазерных керамик с малыми оптическими потерями необходимо очень высокое совершенство межзеренных границ [29, 30]. Оно может быть достигнуто только по механизму полисинтетического двойникования веществ с кубической симметрией [31, 32]. Сложной задачей является изготовление керамики, прозрачной в УФ-диапазоне.

Интерес к оптическим фторидным керамкам возродился в начале XXI века в связи с интенсивными и успешными разработками по оксидной оптической керамике на основе оксидов редкоземельных элементов (**РЗЭ**) и иттрий-алюминиевого граната [33–40]. В лазерном материаловедении важное значение имеют термооптические характеристики, такие как  $dn/dT$ . Значения  $dn/dT$  для оксидов положительны и большие по величине, в то время как для фторидов они близки к нулю или отрицательны, что благоприятно при разработке лазерных систем большой мощности [41].

Небольшие обзоры по фторидной оптической керамике [42–47] не включают многочисленных свежих работ, а обзор [40] в основном посвящен оксидной оптической керамике. В обзоре [48] отсутствует анализ физико-химических причин изменения оптических и люминесцентных характеристик фторидных керамик.

Целью данного обзора является анализ публикаций по методам получения и характеристики фторидной оптической керамики (конструкционной и функциональной — люминесцентной, лазерной, сцинтилляционной). Не рассматриваются оксофторидная стеклокерамика [49] и фторидная керамика для электрохимических приложений [50–52].

Использование термина “нанокерамика” обусловлено тем обстоятельством, что при ее формировании — как методом интенсивной пластической деформации монокристаллов, так и при консолидации порошков — происходит образование

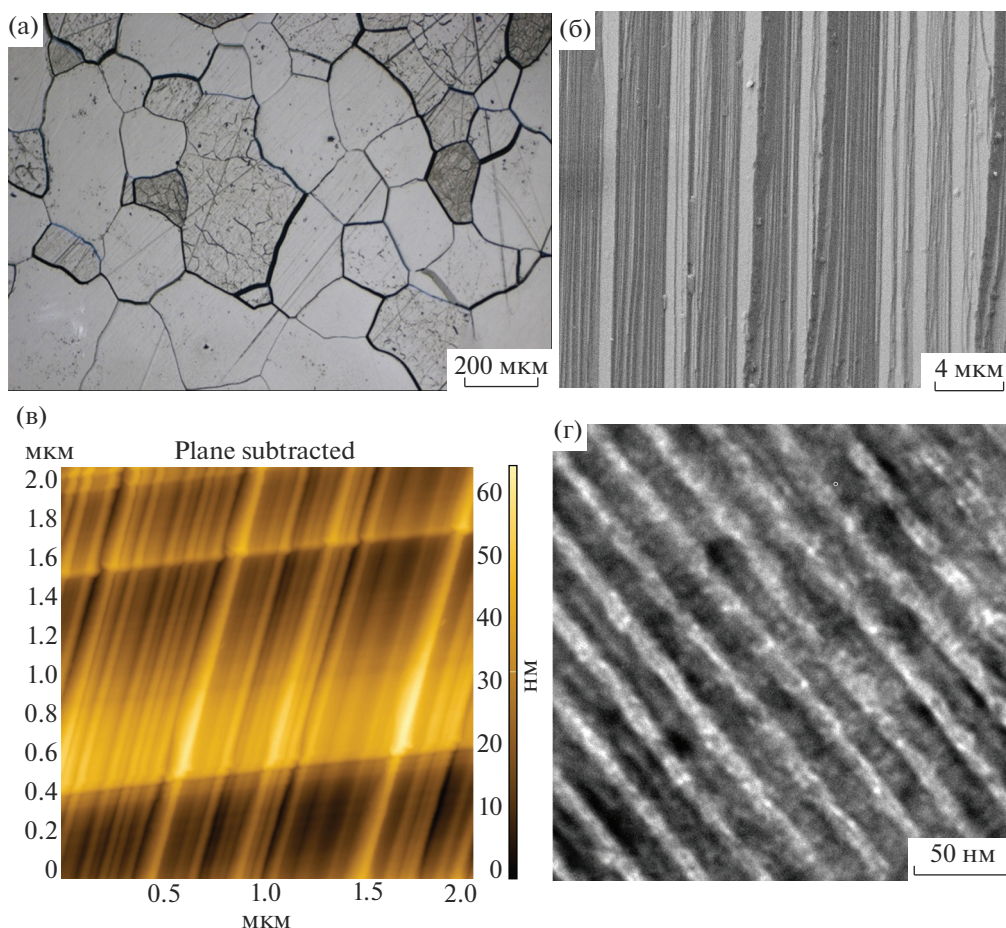
характерной наноструктуры, связанной с массовым двойникованием зерен (см. рис. 1) [44, 53]. Для успешного функционирования керамики в качестве лазерной среды размер зерна не должен превышать половины длины волны генерации лазерного излучения, т.е. соответствовать субмикронному.

### МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИКИ

Оптическую керамику на основе фторидов, легированных РЗЭ, синтезируют с помощью двух подходов: “сверху–вниз” и “снизу–вверх” (рис. 2). Каждый из подходов имеет несколько вариантов реализации, которые сведены в табл. 1.

Необходимо учитывать, что в отличие от выращивания монокристаллов из расплава и/или варки стекла технологические схемы изготовления керамики не включают процессы и не содержат операций очистки исходных прекурсоров. Имеющиеся примеси и механические включения инородных частиц повышают рассеяние и оптическое поглощение конечного изделия. Более того, существует возможность загрязнения за счет захвата как химических примесей (кислород), так и механических частиц (углерод), которую необходимо предотвращать. Из-за особенностей химического поведения фторидов технологии их получения принципиально отличны от технологий получения оксидной керамики. Необходимо использование вакуумных камер для предотвращения пиролиза [25].

В рамках подхода “сверху–вниз” проводится глубокая пластическая деформация/ГФ/керамизация предварительно выращенных монокристаллов, нагретых до температуры перехода в пластическое состояние [147]. При этом величина деформации должна превышать границу обратимой пластичности кристаллов [148]. Именно таким способом в 2008 г. был получен второй с 1964 года [1] фторидный керамический лазерный материал  $\text{CaF}_2\text{—SrF}_2\text{—YbF}_3$  [54]. Механизм формирования зеренной структуры при деформации детально изучен для монокристаллов фторида лития, легированных магнием [149–151], а также фторида кальция [152]. Пластическая деформация кристал-

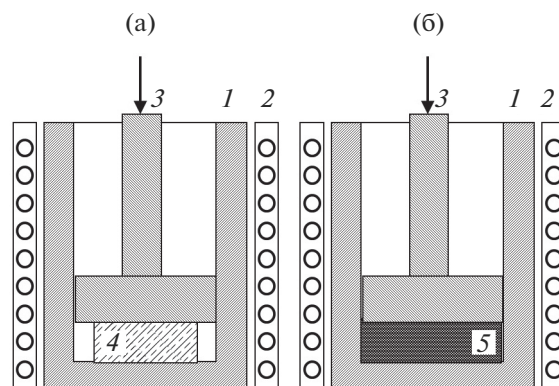


**Рис. 1.** Микроструктура керамики CaF<sub>2</sub>, полученной методом горячего прессования: а – оптическая микроскопия, б – электронная микроскопия, в – атомно-силовая микроскопия, г – просвечивающая электронная микроскопия [44, 53].

лов приводит к формированию ансамблей параллельно расположенных дислокаций, которые формируют доменные стенки и образуют ячеистую структуру. Средний линейный размер ячейки  $d$  определяется плотностью дислокаций  $d \sim \rho^{-1/2}$  [149]. При дальнейшей деформации формируются настоящие границы зерен, причем внутри зерна сохраняется прежняя дислокационная сетка. Отмечено, что при малых степенях деформации монокристалла зеренная структура неоднородна, межзеренные границы имеют фрактальный характер и по форме напоминают трещины [53]. Увеличение степени деформации приводит к гомогенизации зеренной структуры и уменьшению эффективного размера зерна [44].

Следует особо отметить, что монокристаллы должны быть высокого оптического качества – без пузырей, трещин, напряжений, ячеистой субструктуры [153, 154] и иных ростовых дефектов. Первоначальные предположения, что ГФ может скрыть и/или залечить дефекты в монокристаллической заготовке, не подтвердились. При глубокой пластической деформации монокристаллов

имеющиеся ростовые дефекты приведут к значительному ухудшению оптического качества керамики вплоть до ее механического разрушения.



**Рис. 2.** Схемы процессов ГФ (а) и ГП (б): 1 – пресс-форма, 2 – нагреватель, 3 – пуансон, 4 – кристалл, 5 – порошок.

**Таблица 2.** Методы получения прекурсоров соосаждением из водных растворов

| Фторирующий агент      | Прекурсоры       | Источник   |
|------------------------|------------------|--|
| KF · 2H <sub>2</sub> O | Нитраты          | [71–78, 80–82, 84–92, 94–97, 99, 102–107, 109, 111–115, 117–119, 126, 142, 143, 146, 186, 187] |
| HF                     | Нитраты          | [55, 83, 93, 98, 100, 101, 122, 141, 145, 188, 189]  |
| NH <sub>4</sub> F      | Нитраты, хлориды | [172, 189–191]   |

ГФ успешно использовано для создания керамических оптических волноводов SrF<sub>2</sub>/SrF<sub>2</sub>:Nd/SrF<sub>2</sub> [155].

Подход “снизу–вверх” подразумевает компактирование порошков посредством ГП, спекания, ИПС и ГИП.

Компактирование путем простого спекания используется редко, т.к. низкие величины коэффициентов диффузии катионов создают значительные трудности для достижения необходимой плотности заготовки. Легкоплавкие спекающие добавки, например фториды натрия и лития, не дают значительного эффекта [72, 156, 157]. Спекание на воздухе используют для получения заготовок с плотностью около 92–95% от теоретической величины для последующей обработки методом ГИП.

Как правило, помимо температуры используют дополнительные воздействия, в первую очередь приложение давления (ГП), а также импульсное электрическое поле или магнитное поле [158, 159]. Каждый состав требует разработки точного технологического протокола для получения прозрачной керамики.

Особое внимание в методике получения фторидных материалов отводится двум аспектам. Во-первых, основным конструкционным материалом как для роста монокристаллов фторидов, так и для получения керамик является графит, так как расплавы фторидов не смачивают графит и не происходит химического взаимодействия фторидов с материалом тигля. Отдельно стоит отметить, что известны процессы частичного восстановления трехвалентных редкоземельных катионов до двухзарядного состояния при выдержке расплавов в графите, восстановление водородом, кремнием или аддитивным окрашиванием в парах кальция в случае фторида кальция [160–163]. В результате использования графита в качестве пресс-оснастки для получения керамики наблюдается явление ползучести графита в объеме образца, особенно при ИПС, что пытаются предотвращать обработкой борнитридным спреем, засыпкой оксидом алюминия или применением прокладок из молибденовой фольги [127].

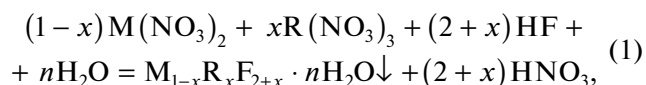
Во-вторых, это касается требования к исходной фторидной шихте. При подходе “снизу–вверх”

использование коммерчески доступных порошков фторидов редко дает желаемые результаты. Как правило, специально синтезируют твердые растворы заданного состава (см. табл. 2). В редких случаях используют измельченный природный флюорит [79, 108]. Механохимический синтез прекурсора сложного химического состава [50] не может обеспечить оптической прозрачности получаемой керамики, которая, однако, может использоваться для электрохимических приложений.

Химическая чистота порошков не гарантирует получение прозрачной керамики, так как поверхность порошков может содержать адсорбированную влагу и быть очень развитой, вплоть до образования мезопористости. Влияние качества высокочистых порошков флюорита на оптическую прозрачность керамики наглядно продемонстрировано в работе [164].

Твердые растворы фторидов можно синтезировать как в водных, так и в неводных растворителях. Процесс выжигания углерода при использовании органических компонентов при повышенных температурах для фторидов затруднителен, в связи с чем использование органических прекурсоров нежелательно. Использование хлоридных прекурсоров тоже нежелательно, так как приводит к затруднениям при отмывке осадка от маточного раствора, а также из-за возможности образования фтор-хлорных соединений типа ВаClF. Фториды щелочноземельных элементов и их твердые растворы с РЗЭ являются малорастворимыми веществами, что позволяет проводить процессы синтеза в водных растворах [165]. При этом необходима разработка процессов дегидратации таким образом, чтобы не происходил гидролиз частиц фторидов. В качестве фторирующих агентов используют HF, KF · 2H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>F, NaF.

При использовании плавиковой кислоты синтез прекурсора с флюоритовой структурой, легированного РЗЭ, описывается реакцией

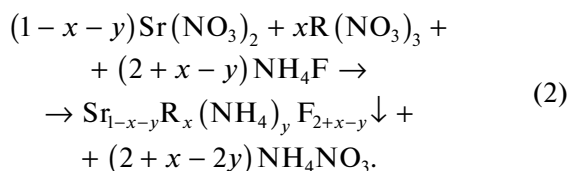


где M = Ca, Sr. Проведение такой реакции в случае бария затруднительно, так как приводит к синтезу двухфазных образцов из-за образования второй фазы на основе Ва<sub>4</sub>R<sub>3</sub>F<sub>17</sub> [166–169]. Оса-

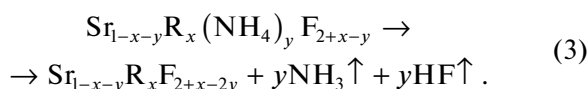
ждение чистого фторида бария концентрированной плавиковой кислотой приводит к осаждению  $BaF_2 \cdot HF$  [170, 171].

Следует отметить, что возможно образование твердых растворов с катионом фтор-агента, как это показано для случая использования фторида аммония [172]. Растворимость фторидов щелочных металлов в дифторидах мала [173, 174], но она резко увеличивается при солегирировании с фторидами РЗЭ [175–177].

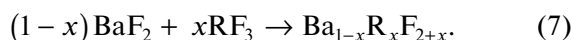
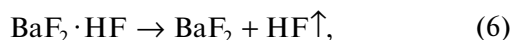
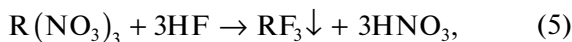
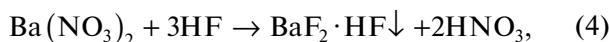
Фактически, совместное вхождение аммония с РЗЭ в состав осадка позволило разработать методику синтеза самофторирующихся прекурсоров керамики на основе  $Sr_{1-x-y}R_x(NH_4)_yF_{2+x-y}$  [172]. Осаждение идет по реакции



При нагревании твердый раствор  $Sr_{1-x-y}R_x(NH_4)_yF_{2+x-y}$  разлагается с выделением фтороводорода по реакции



Данный подход предполагает первоначальный синтез промежуточных веществ, содержащих фторирующий агент, который при последующей термической обработке осуществляет глубокое фторирование на уровне кристаллической решетки. В результате возможно достижение высокого оптического качества керамики с пониженным содержанием кислородных примесей. К этому же типу относится осаждение фторида бария в виде  $BaF_2 \cdot HF$  по реакции (4). Малые добавки церия выделяются из водного раствора в виде фторида по реакции (5), который потом консолидируется в керамику  $BaF_2:Ce^{3+}$  в процессе спекания по реакциям (6) и (7) [178–180]:



Возможно также получение порошков фторидов щелочноземельных металлов как прекурсоров для роста кристаллов и получение оптической керамики посредством синтезов из раствора в расплаве [181]. Взаимодействие хлорида кальция с фторидами натрия или калия рекомендовано в работах [182, 183] соответственно. Проблемой является устранение частиц дендритной морфологии из синтезируемых порошков. Возможно

также проведение процесса синтеза фторидов из раствора в расплаве нитратов [184, 185]. Судя по морфологии частиц, этот метод синтеза хорошо подходит для получения прекурсоров на основе фторида стронция.

В случае ИПС для получения керамики сложного состава зачастую используют смеси порошков фторидов [135, 139], что приводит к плохому оптическому качеству керамики. Использование твердых растворов сложного состава обеспечивает лучшее оптическое пропускание [126].

## КОНСТРУКЦИОННЫЕ КЕРАМИКИ

Керамика  $MgF_2$ , полученная одной из первых, известна под торговыми марками IRTRAN и КО-1 [20, 21, 23, 25, 192–196]. Тетрагональная сингония (фторид магния кристаллизуется в структуре рутила, пр. гр.  $P4/mnm$ ) приводит к некогерентности межзеренных границ, вследствие чего прозрачность керамики не превышает 40% в видимой части спектра, но достигает 90% в ИК-области. При нарушении технологического режима появляются полосы поглощения при 2.75–3.0, 5.0 и 6.2 мкм, связанные с гидролизом и вхождением ионов гидроксила в матрицу [20]. Коэффициент оптического поглощения керамики  $MgF_2$  марки КО-1 на длине волны 10.6 мкм в несколько раз больше, чем у монокристаллов, однако она рекомендована для использования в качестве калиброванного ослабителя для применения в оптико-электронных системах в диапазоне 8–12 мкм [196]. Разработана оригинальная методика синтеза порошка фторида магния для получения керамики взаимодействием порошков оксида, фторида и/или бифторида аммония [197]. По данным [198], оптимальные параметры синтеза керамики  $MgF_2$  методом ГП из исходных порошков со средним размером частиц около 100 нм следующие: 641°C, 231.4 МПа, время выдержки 33 мин, вакуум. Наилучшее пропускание – 86% в ИК-области.

Керамика фторида магния с легирующими компонентами разрабатывается в качестве сцинтилляторов (см. далее).

Керамика фторида кальция известна под торговой маркой КО-3 [192]. Образцы, полученные методом ГП [19, 44, 53], характеризуются высоким оптическим качеством, малым показателем поглощения ( $10^{-3} \text{ см}^{-1}$  при 1 мкм) [199–201] и обладают особенностями радиационного окрашивания по сравнению с монокристаллами, что, по видимому, связано с массовым двойникованием зерен керамики [202].

В ряде работ исследовано влияние исходного сырья на качество керамики  $CaF_2$ , получаемой методом ГП. В работе [88] обнаружено, что из коммерческого порошка получается непрозрач-

ная керамика, а из порошка, синтезированного осаждением KF из водного нитратного раствора, — белесая керамика с белыми точками с пропусканием 60% на длине волны 1200 нм. Параметры процесса: 800°C, 30 МПа, выдержка 1 ч. Коммерческий порошок имел большую площадь поверхности (27.7 м<sup>2</sup>/г) по сравнению с синтезированным (9.7 м<sup>2</sup>/г). Те же авторы в работе [92] обнаружили, что добавка 1% YF<sub>3</sub> улучшает оптическое пропускание керамики CaF<sub>2</sub>.

В работах [79, 108] представлены результаты по синтезу керамики CaF<sub>2</sub> из природного сырья, перетертого в планетарной мельнице с шарами из ZrO<sub>2</sub> в течение 1–10 ч. Керамики были синтезированы при 900–1150°C, 30 МПа и выдержке 3 ч. Максимальная прозрачность не превышала 60% на длине волны 2.5 мкм. Анализ межзеренных границ керамики методом рентгеноспектрального микроанализа выявил наличие кремния, который является примесью от исходного минерального сырья.

В работах [125, 127] исследовано получение керамики CaF<sub>2</sub> методом ИПС. В [125] исходный порошок CaF<sub>2</sub> чистотой 97% был защищен от прессоусадки графитовыми вкладышами, обработанными борнитридным спреем. Параметры процесса: температура спекания 500–850°C, нагрев со скоростью 100°C/мин, выдержка 30 мин и охлаждение со скоростью 10°C/мин. Наилучшее спекание наблюдалось при 600°C. Плохое оптическое качество образцов объясняется наличием второй фазы. На фотографиях керамики после спекания при 700°C различимы черные и белые включения, что свидетельствует о присутствии частичек графита и начале процесса пирогидролитиза. В работе [127] спекание проводили при 1100°C, 100 МПа в течение 10 мин с предварительным прессованием при 10 МПа. Проведено сравнительное исследование образцов при использовании графитовой и молибденовой прокладок между порошком фторида кальция и пуансонами. В первом случае образцы имеют включения графита и низкое пропускание, но не разрушаются. При использовании молибдена образцы раскалываются на кусочки из-за разницы в коэффициентах термического расширения, пропускание улучшается с 63% (графитовая прокладка) до 86% (молибденовая прокладка), а загрязнение графитом уменьшается на 78%.

Таким образом, метод ИПС не приводит к получению оптически прозрачной керамики CaF<sub>2</sub>; она пригодна преимущественно как сцинтилляционный материал [134, 136, 139, 140] (см. далее).

Керамика из фторидов стронция [138] и бария, как чистая, так и легированная, в основном также разрабатывается для этих целей [116] (см. далее). Оптически прозрачная керамика фторида стронция получена в работе [85].

В работах [199, 203] методом ГФ монокристаллов при 600°C была получена керамика LiF. По данным рентгенофазового анализа, степень усадки 80% приводит к характерной рентгенограмме порошка. Облучением при 21 МэВ были наведены F<sub>2</sub><sup>-</sup>-центры окраски, на которых была получена лазерная генерация с более низким порогом (2.2 Вт) и большим КПД генерации (26%), чем на монокристаллах.

## АП-КОНВЕРСИОННАЯ КЕРАМИКА

Обзор публикаций позволил выявить направление, связанное с получением керамик, демонстрирующих люминесценцию в видимом диапазоне спектра по механизму ап-конверсии, на основе эрбия или иттербия-эрбия при накачке в ближнем ИК-диапазоне.

Методом ГП (вакуум, 1000°C, 250 МПа) получены керамики SrF<sub>2</sub>:Yb:Er [172]. Порошок был синтезирован методом осаждения из водных растворов при использовании фторида аммония по реакциям (2) и (3). Оптическое пропускание в диапазоне 0.4–10 мкм составило около 90%. Наибольший энергетический выход ап-конверсионной люминесценции эрбия (6.73%) был зарегистрирован для состава Sr<sub>0.908</sub>Yb<sub>0.075</sub>Er<sub>0.017</sub>F<sub>2.092</sub> при возбуждении на 974 нм и плотности мощности накачки 1 Вт/см<sup>2</sup>.

Методом ГП получены керамики CaF<sub>2</sub>:Er [71–73, 76, 115], CaF<sub>2</sub>:Er(2 мол. %):Y(0.3 мол. %) [76], CaF<sub>2</sub>:Yb:Er [71, 74] и CaF<sub>2</sub>:Er (5 ат. %):Na (0, 0.5, 1.0, 1.5 ат. %) [146]. Типичные условия прессования: вакуум, 800°C, 30 МПа, 2 ч. Исходные порошки были получены соосаждением из водных растворов с осадителем KF · 2H<sub>2</sub>O. Наилучшее оптическое пропускание получено при использовании небольших концентраций РЗЭ и температур компактирования. Использование больших концентраций РЗЭ приводит к существенно увеличению микротвердости и необходимости использования высоких давлений и температур процесса. Ограничение процесса температурой 800°C обусловлено пирогидролитизом. В работах представлены спектры ап-конверсионной в видимом диапазоне и стоксовой люминесценции в области 1.5 мкм при возбуждении в БИК-диапазоне спектра, но без указания плотности мощности накачки и оценки квантового выхода, что делает полученные результаты трудносравнимыми.

## КЕРАМИКИ ВИДИМОГО И ИК-ДИАПАЗОНОВ

Другой тенденцией является разработка керамик, обладающих стоксовой люминесценцией и лазерной генерацией в видимом и ИК-диапазонах. Опубликованные работы были классифици-



Таблица 3. Лазерная фторидная керамика

| Матрица  | Электронные переходы*   |   |                    |   |   |   |
|--|---|---|--------------------|---|---|---|
|  | Pr <sup>3+</sup>  | Nd <sup>3+</sup>  | Dy <sup>2+</sup>   | Er <sup>3+</sup>  | Tm <sup>3+</sup>  | Yb <sup>3+</sup>  |
| CaF <sub>2</sub>                                   |   | <sup>4</sup> F <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> (2009)<br>1.02–1.08 [204]  | (1964)<br>2.36 [1] | <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub><br>(2012)<br>2.69–2.75<br>3.0%<br>[205–207] | <sup>3</sup> H <sub>4</sub> ( <sup>3</sup> F <sub>4</sub> ) → <sup>3</sup> H <sub>6</sub><br>(2012, 2013)<br>1.820–1.920<br>5.5%, 8.7%<br>[64, 70, 208] | <sup>5</sup> F <sub>5/2</sub> → <sup>2</sup> F <sub>7/2</sub> (2008,<br>2012, 2013, 2020)<br>1.019–1.079<br>23.6–43.0%<br>[55, 120, 209, 210] |
| Ca <sub>1-x</sub> Y <sub>x</sub> F <sub>2+x</sub>  |   | <sup>4</sup> F <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> (2017)<br>1.052–1.054, 1.064<br>1.0%, 3.0% [62, 124]               |                    |   |   | <sup>5</sup> F <sub>5/2</sub> → <sup>2</sup> F <sub>7/2</sub> (2020)<br>1.047–1.051<br>29.3% [117]  |
| Ca <sub>1-x</sub> La <sub>x</sub> F <sub>2+x</sub> |   | <sup>4</sup> F <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> (2019)<br>1.065<br>1.9% [124]                                      |                    |   |   | <sup>5</sup> F <sub>5/2</sub> → <sup>2</sup> F <sub>7/2</sub><br>(2017, 2013)<br>1.035–1.050<br>35%, 69.5%<br>[121, 144]                      |
| SrF <sub>2</sub>                                   | <sup>3</sup> P <sub>0</sub> → <sup>3</sup> F <sub>2</sub><br>(2011)<br>0.6386<br>9% [211] | <sup>4</sup> F <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> (2010)<br>1.036–1.044<br>19% [212]                                 |                    |   |   | <sup>5</sup> F <sub>5/2</sub> → <sup>2</sup> F <sub>7/2</sub> (2012)<br>1.01–1.09 [46]  |
| Sr <sub>1-x</sub> Y <sub>x</sub> F <sub>2+x</sub>  |   | <sup>4</sup> F <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub><br>(2015, 2016, 2019)<br>1.050–1.058<br>31.5–31.9%<br>[56, 57, 67] |                    |   |   |   |
| (Ca,Sr)F <sub>2</sub>                              |   |   |                    | <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub><br>(2012)<br>2.70–2.78 [46]                 | <sup>3</sup> H <sub>4</sub> ( <sup>3</sup> F <sub>4</sub> ) → <sup>3</sup> H <sub>6</sub><br>(2012)<br>1.92–2.04 [46]                                   | <sup>2</sup> F <sub>5/2</sub> → <sup>2</sup> F <sub>7/2</sub> (2008)<br>1.00–1.08<br>81% [54]   |
| (Ba,Sr)F <sub>2</sub>                              |   |   |                    |   | <sup>3</sup> H <sub>4</sub> ( <sup>3</sup> F <sub>4</sub> ) → <sup>3</sup> H <sub>6</sub><br>(2012)<br>1.78–1.97<br>17% [213]                           | <sup>2</sup> F <sub>5/2</sub> → <sup>2</sup> F <sub>7/2</sub> (2012)<br>1.00 – 1.09 [46]  |

\* Указаны также год получения генерации, длина волны генерации в мкм и КПД генерации в %.

рованы по активному иону в различных фторидных матрицах для удобства сравнения. В табл. 3 сведены данные по полученным лазерным генерациям в различных матрицах с различными активными ионами.

### КЕРАМИКИ, ЛЕГИРОВАННЫЕ ПРАЗЕОДИМОМ

Методом ГФ монокристалла получены керамики SrF<sub>2</sub>:Pr (0.3 и 0.5 ат. %) [211] с лазерной генерацией на 638.5 и 639.5 нм с общим КПД 9%.

Методом ГП получены керамики SrF<sub>2</sub>:Pr (0.2, 0.5, 1.0, 2.0 ат. %):Gd (6 ат. %) [109], Ca<sub>0.97</sub>Gd<sub>0.03</sub>F<sub>2.03</sub>:Pr (1.0 мол. %) [96] и CaF<sub>2</sub>:Pr (0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 3.0, 5.0 ат. %) [97]. Порошки для прес-

сования были получены методом соосаждения из водных растворов при использовании фторида калия в качестве фторирующего агента. Проводили двухстадийное компактирование (400°C, 2 ч; 800°C, 40 МПа, 1.5 ч). Оптическое пропускание на длине волны 1200 нм составило 85–90%. В спектрах люминесценции в видимом диапазоне спектра отмечено уменьшение интенсивности люминесценции празеодима при увеличении его концентрации в связи с эффектом концентрационного тушения.

### КЕРАМИКИ, ЛЕГИРОВАННЫЕ НЕОДИМОМ

Методами реактивного спекания и ГИП получены керамики CaF<sub>2</sub>:Nd (1 ат. %):Y (1.8 ат. %) и

$\text{CaF}_2:\text{Nd}$  (1 ат. %): $\text{La}$  (2 ат. %) [124]. Порошки для прессования были коммерчески доступными. Смесь порошков была подвергнута холодному изостатическому прессованию (ХИП) при 147 МПа, затем ее спекали 2 ч в атмосфере азота при 1000°C и проводили ГИП 3 ч в атмосфере аргона при 1100°C и 176 МПа. Оптическое пропускание керамик на длине волны 1064 нм было более 90%. Пороги (КПД) генерации составили 180 мВт (1.0%) и 130 мВт (1.9%) для  $\text{CaF}_2:\text{Nd}$  (1 ат. %): $\text{Y}$  (1.8 ат. %) и  $\text{CaF}_2:\text{Nd}$  (1 ат. %): $\text{La}$  (2 ат. %) соответственно. Методом ГФ получена керамика  $\text{SrF}_2:\text{Gd}$  (5 ат. %): $\text{Nd}$  (0.6 ат. %) с оптическим пропусканием около 92% в диапазоне 400–1400 нм [65]. Двухстадийное ГФ проводили при 1300°C, 60 МПа и 1100°C, 100–200 МПа. Было показано, что отжиг при 800°C в течение 2 ч в атмосфере азота приближает керамику по спектрально-люминесцентным характеристикам к монокристаллам.

Методом ГФ монокристаллов получена керамика  $\text{SrF}_2:\text{Nd}$  (0.5 мол. %) [212], условия получения не представлены. Была получена генерация на длине волны 1037 нм с КПД 19% при возбуждении на длине волны 790 нм. Методом ГФ монокристаллов была получена керамика  $\text{SrF}_2:\text{Y}$  (5 ат. %): $\text{Nd}$  (0.15 ат. %) [56, 57]. Условия прессования: нагрузка 2.1 т, температура 1100°C, степень усадки 75%. При накачке на длине волны 795 нм были получены две полосы генерации – при 1050 и 1057 нм с КПД 31–32%. Величина вязкости разрушения ( $K_{Ic} = 0.98 \text{ МПа м}^{1/2}$ ) была в 2 раза больше, чем у монокристаллов. Методом ГФ монокристаллов получена керамика  $\text{Sr}_9\text{GdF}_{21}:\text{Nd}$  (0.5 ат. %) [60]. Первоначально монокристалл был нагрет до 1300°C, выдержан 5 мин при 60 МПа, затем охлажден до 200°C и нагрет до 1100°C при 100 МПа с выдержкой 6 ч. Вязкость разрушения увеличилась в 1.32 раза по сравнению с исходным монокристаллом и образцами  $\text{SrF}_2:\text{Y}:\text{Nd}$ .

Методом ГФ монокристаллов получена керамика  $\text{SrF}_2:\text{Gd}$  (10 ат. %): $\text{Nd}$  (0.5 ат. %) и  $\text{CaF}_2:\text{Y}$  (5 ат. %): $\text{Nd}$  (0.8 ат. %) [61]. Показано, что при изменении степени усадки происходит изменение быстрой и медленной компонент времени жизни люминесценции неодима за счет перераспределения ионов в кристаллической решетке с образованием кластеров.

Методом ГФ монокристаллов получена керамика  $\text{CaF}_2:\text{Y}$  (10 ат. %): $\text{Nd}$  (0.6 ат. %) [62]. Авторы взамен термина ГФ предложили термин керамизация монокристаллов, что не меняет сути ранее предложенного способа: прессование 10 мин при 1200°C и 200 МПа, затем охлаждение до 200°C, нагревание до 1000°C с выдержкой 12 ч при 200 МПа. Оптическое пропускание на длине волны 1053 нм составило 93.7%. Получена генерация при накачке на длине волны 808 нм с выходной

мощностью 358 мВт на длине волны 1053 нм и порогом 2.3 Вт.

Методом ГФ монокристаллов исследовано влияние степени усадки (34, 40, 50, 62, 75%) керамики  $\text{CaF}_2:\text{Y}$  (5 ат. %): $\text{Nd}$  (0.8 ат. %) [63]. Наилучшее пропускание (до 91% в полосе люминесценции), увеличение микротвердости (в 1.42 раза по сравнению с монокристаллом) и вязкости разрушения достигнуты при степени усадки 62%.

Методом ГП (2 ч, 800°C, 30 МПа) получены керамики  $\text{CaF}_2:\text{Nd}$  (1 ат. %): $\text{La}$  (0, 1, 3, 5 ат. %) [80] и  $\text{SrF}_2:\text{Nd}$  (1 ат. %): $\text{La}$  (0, 1, 3, 5 ат. %) [113]. Порошки получены методом соосаждения из водных растворов при использовании фторида калия. Оптическое пропускание составило 88% на длине волны 1400 нм в [80] и 1056 нм в [113]. Методом ГП получена керамика  $\text{CaF}_2:\text{Nd}$  (1 ат. %): $\text{Gd}$  (1, 3, 6, 10 ат. %) [82]. Компактировали при 15 МПа, затем нагревали до 600°C с приложением давления 20 МПа, далее нагрев до 800°C со скоростью 4°C/мин с одновременным увеличением давления до 40 МПа и выдержка 1.5 ч. Наилучшее пропускание (88% на 1064 нм) зафиксировано для образца  $\text{CaF}_2:\text{Nd}$  (1 ат. %): $\text{Gd}$  (6 ат. %).

Методом ГП (30 МПа, 2 ч) при различных температурах получена керамика  $\text{CaF}_2:\text{Nd}$  (1 ат. %): $\text{Y}$  (3 ат. %) [77]. Средний размер зерен при повышении температуры спекания увеличивается линейно до 748 нм при 800°C, пропускание 85.49%. Методом ГП (30 МПа, 800°C, 2 ч) получены керамики  $\text{CaF}_2:\text{Nd}$  (1 ат. %): $\text{Y}$  (0, 2, 5, 10 ат. %) [91]. Порошки были получены методом соосаждения из водных растворов при использовании фторида калия. Наилучшее пропускание (87%) на длине волны 1400 нм было зарегистрировано для  $\text{CaF}_2:\text{Nd}$  (1 ат. %): $\text{Y}$  (2 ат. %).

Методом ГП (800°C, 30 МПа, 1 ч) получены керамики  $\text{CaF}_2:\text{Nd}$  (1, 5, 10, 15, 20 мол. %) [111]. Порошки были получены методом соосаждения из водных растворов при использовании фторида калия. Наилучшее пропускание (90%) на длине волны 1400 нм продемонстрировал образец  $\text{CaF}_2:\text{Nd}$  (5 мол. %) с близким к мономодальному распределением частиц. Методом ГП (800°C, 30 МПа, 2 ч) получены керамики  $\text{CaF}_2:\text{Nd}$  (5 мол. %) и  $\text{SrF}_2:\text{Nd}$  (5 мол. %) с оптическим пропусканием более 80% в ИК-области [112]. Порошки получены методом соосаждения из водных растворов при использовании фторида калия.

Методами ГФ монокристаллов и ГП порошков получена керамика  $\text{SrF}_2:\text{Nd}$  (0.5 ат. %): $\text{Y}$  (5 ат. %) [67]. ГФ проводилось при 1150°C, 20 мин при различных степенях усадки (26, 45, 51, 68%) и давлении 0.5–1.5 т. Условия ГП представлены в [86]. Механические характеристики керамик после ГФ выше, чем у монокристаллов, но ниже, чем у кера-



мик после ГП. Вязкость разрушения для керамики со степенью усадки 51% была в 1.5 раза выше, чем у выращенных монокристаллов. Увеличение степени усадки с 51 до 68% приводило к ухудшению механических характеристик керамики.

Методом ГП (800°C, 30 МПа, время выдержки не указано) получены керамики  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Nd}$  (5 ат. %) с  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.3, 0.5$  [105]. Порошки получены методом соосаждения из водных растворов при использовании фторида калия. Однофазные порошки были синтезированы при содержании стронция  $\leq 25$  мол. %. При превышении данной концентрации появлялась вторая фаза на основе фторида стронция. Наилучшее пропускание зарегистрировано для образца с содержанием стронция 20 мол. %. Изучение спектрально-люминесцентных характеристик выявило сильное влияние концентрации стронция на спектры люминесценции, поглощения и времена жизни возбужденных состояний. Методом ГП (900°C, 30 МПа, время выдержки не указано) получена керамика  $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.10}\text{Nd}_{0.05}\text{F}_{2.05}$  с оптическим пропусканием 86% на длине волны 1400 нм [87]. Порошки получены методом соосаждения из водных растворов при использовании фторида калия. При сравнении керамики  $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.10}\text{Nd}_{0.05}\text{F}_{2.05}$  с керамикой  $\text{Ca}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{F}_{2.05}$  установлено, что при легировании стронцием интенсивность люминесценции на длине волны 1058 нм увеличивается в несколько раз.

Методом ГП (800°C, 30 МПа, 2 ч) получена керамика  $\text{SrF}_2:\text{Nd}$  [104]. Порошки получены методом соосаждения из водных растворов при использовании фторида калия с различными концентрациями исходных растворов (0.1–1.5 М). При концентрации 0.1 М образуются кубообразные частицы  $400 \times 200 \times 100$  нм. Увеличение концентрации растворов приводит к уменьшению размера частиц до 30 нм в случае концентрации 0.5 М и 20 нм в случае 1.0 М. При концентрации 1.5 М наблюдаются как большие, так и маленькие частицы. Методом индуктивно-связанной плазмы показано, что реальный состав соответствует номинальному. Методом рентгеноспектрального микроанализа керамики показано, что состав соответствует номинальному и присутствует калий. Оптическое пропускание керамики на длине волны 1060 нм составило около 80%. В работе [103] методом ГП получены керамики  $\text{CaF}_2:\text{Gd}$  (6 мол. %):Nd (0.5, 1, 3, 5 ат. %) с оптическим пропусканием 86% на длине волны 1064 нм. Порошки синтезированы методом соосаждения из водных растворов при использовании фторида калия. Компактировали 1.5 ч при 800°C и 30 МПа. Отмечено, что размер зерен керамики с содержанием неодима 5 ат. % больше, чем у керамики с меньшим содержанием неодима.

Методом ГП (900°C, 30 МПа, 1 ч) получена керамика  $\text{CaF}_2:\text{Nd}$  (5 мол. %) с оптическим пропусканием около 90% в ИК-области [84]. Порошки синтезированы методом соосаждения из водных растворов при использовании фторида калия. Методом ГП (800°C, 30 МПа, 2 ч) получены керамики  $\text{CaF}_2:\text{Nd}$  (1, 2, 3, 5 ат. %) [86]. Порошки для прессования синтезированы методом соосаждения из водных растворов при использовании фторида калия. Наилучшее оптическое пропускание (85%) на длине волны 1200 нм было достигнуто для образца  $\text{CaF}_2:\text{Nd}$  (5 ат. %). Методом спекания получены керамики  $\text{BaF}_2:\text{Nd}$  (5, 10 ат. %) [102]. Порошки для прессования синтезированы методом соосаждения из водных растворов при использовании фторида калия. Компактировали 5 ч в атмосфере аргона при 600°C, затем проводили ХИП при 150 МПа и спекание при 1200°C в вакууме ( $10^{-6}$  Торр) в течение 10 ч. Оптическое пропускание составило около 70% в ИК-области спектра. В спектре люминесценции помимо неодима зарегистрированы примесные полосы гольмия.

Методом ГП получена высокоэнтропийная керамика  $\text{CeNdCaSrBaF}_{12}$  [95]. Порошки для прессования синтезированы методом соосаждения из водных растворов при использовании фторида калия. Компактировали 5 ч при 500°C в атмосфере аргона, затем ГП в вакууме  $10^{-7}$  мбар при 700 и 750°C, 2 ч, 70 МПа. Наибольшее пропускание (60% на длине волны 1000 нм) зафиксировано для 750°C. Параметр решетки составил 5.826 Å, что наиболее близко к параметру решетки фторида стронция, дополнительные фазы после ГП не обнаружены. Зарегистрирована люминесценция неодима на длине волны 1057 нм при возбуждении на 578 нм.

#### КЕРАМИКИ, ЛЕГИРОВАННЫЕ ЕВРОПИЕМ

В работе [123] получены керамики  $\text{CaF}_2:\text{Eu}$  (0.1, 3, 10 мол. %). Условия синтеза не представлены. Оптическое пропускание легированных керамик низкое, а для нелегированной керамики – около 80% на длине волны 600 нм. Продемонстрирована люминесценция европия 2+ и 3+ (см. далее).

#### КЕРАМИКИ, ЛЕГИРОВАННЫЕ ГОЛЬМИЕМ

Методом ГП получены керамики  $\text{CaF}_2:\text{Ho}$  (2 ат. %) [89] и  $\text{CaF}_2:\text{Ho}$  (0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0 мол. %) [119]. Порошки синтезированы методом соосаждения из водных растворов при использовании фторида калия. Компактирование проводили многостадийно: порошки прокачивали 2 ч при 400°C, затем прессовали в вакууме при 800°C и давлении 40 МПа [89] и 30 МПа [119]. Наилучшее пропус-

кание (89% – 1300 нм и 92% – 2150 нм) было достигнуто для состава  $\text{CaF}_2:\text{Ho}$  (2 ат. %) при давлении 40 МПа. В работе [89] некорректно интерпретированы результаты рентгеноспектрального микроанализа, состав записан как  $\text{CaHo}_{1,9}\text{F}_{7,7}$ , т.е. при перерасчете получается  $\text{Ca}_{0,345}\text{Ho}_{0,655}\text{F}_{2,655}$  при исходном составе  $\text{Ca}_{0,98}\text{Ho}_{0,02}\text{F}_{2,02}$ . Наиболее вероятно, допущена ошибка в интерпретации данных энергодисперсионного анализа, для уточнения необходимы значения параметров решетки, но они не представлены.

Методом ГФ получены керамики  $\text{CaF}_2:\text{Ho}$  (0.2, 0.5, 1.0, 3.0 мол. %) в сравнении с монокристаллами [214] и определены механизмы ап-конверсионной люминесценции гольмия при возбуждении на длине волны 1912 нм.

### КЕРАМИКИ, ЛЕГИРОВАННЫЕ ЭРБИЕМ

Дорошенко и др. получили лазерную генерацию в диапазоне 2.70–2.75 мкм на керамике  $\text{CaF}_2:\text{Er}$  [45, 205–207], полученной методом ГФ. Аналогичный результат опубликован для керамики более сложного состава  $(\text{Ca},\text{Sr})\text{F}_2:\text{Er}$  [45].

Большой цикл работ посвящен исследованию процессов получения керамик  $\text{CaF}_2:\text{Er}$  (1–10 ат. %) методом ГП [73, 75, 106, 107]. Порошки синтезированы методом осаждения из водных растворов нитратов, осадитель – фторид калия. Компактирование проводили при давлении 30 МПа в течение 2 ч при 750–850°C; при 850°C начинается пиролиз. Наилучшее оптическое пропускание составило около 90% в ИК-области. Получена люминесценция в ИК-области, но генерационные эксперименты не были проведены. Аналогичным образом Ли и др. приготовили и исследовали керамику  $\text{SrF}_2:\text{Er}$  (5 мол. %) [186]. В работе [110] были рассчитаны параметры Джадда–Офельта для керамики  $\text{CaF}_2:\text{Er}$  (3 мол. %) как перспективного лазерного материала для диапазона 1.55 мкм, оцененные радиационные времена жизни оказались в среднем в 1.7 раза больше, чем ранее опубликованные.

В работе [106] представлены результаты по синтезу композитной керамики  $\text{CaF}_2:\text{Er}$  (2%)/ $\text{CaF}_2:\text{Er}$  (5%)/ $\text{CaF}_2:\text{Er}$  (2%). Толщина слоя керамики с 5% Er составила 0.4–0.6 мм. Средний размер зерен составил 30 и 55 мкм для 2 и 5% концентрации эрбия соответственно. Оптическое пропускание композитной керамики составило 44.9 и 53.6% для длин волн 500 и 1200 нм соответственно.

### КЕРАМИКИ, ЛЕГИРОВАННЫЕ ТУЛИЕМ

Матрицы, легированные тулием, дают возможность получения лазерной генерации в области 2 мкм, перспективной для биомедицинских

приложений, мониторинга окружающей среды и в системах связи.

Серия керамик, легированных тулием, получена методом ГФ монокристаллов. Для керамики  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$  получена лазерная генерация на длине волны 1890 нм с эффективностью 5.55 и 26.7% (накачка на 798 нм) для образцов с 4 и 6 мол. %  $\text{TmF}_3$ , соответственно [64, 208].

Дорошенко и др. [58, 59] в  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ -керамике при возбуждении на длине волны 782 нм получили лазерную генерацию на длине волны 1863 нм с перестройкой в диапазоне 1820–1910 нм. В работе [215] КПД генерации на такой керамике был доведен до 16%. Впервые было продемонстрировано [58, 59, 70] образование новых оптических центров с тетрагональной симметрией на длине волны 793.4 нм. По-видимому, образование нового центра происходит за счет процесса двойникования на границе зерен. Аналогичное явление было обнаружено и для керамик  $\text{MF}_2:\text{Tm}$  ( $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) [68, 216]. Кроме того, получены лазерные керамики  $(\text{Ca},\text{Sr})\text{F}_2:\text{Tm}$  [45] и  $(\text{Ba},\text{Sr})\text{F}_2:\text{Tm}$  [45, 213] (см. табл. 3).

Использование керамики  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$  (2 мол. %): $\text{Ho}$  (0.3 мол. %) при возбуждении на длине волны 785 нм позволило получить перестраиваемую лазерную генерацию в диапазоне 2050–2120 нм, КПД 12% [215].

### КЕРАМИКИ, ЛЕГИРОВАННЫЕ ИТТЕРБИЕМ

Керамические материалы этой группы привлекают наибольшее внимание, так как ион иттербия имеет минимальный квантовый дефект генерации среди РЭЗ. Это приводит к высоким КПД генерации и минимальному тепловыделению, что важно при разработке лазерных систем большой мощности.

Первый керамический иттербиевый лазер состава  $\text{Ca}_{0,65}\text{Sr}_{0,30}\text{Yb}_{0,05}\text{F}_{2,05}$  получен методом ГФ монокристаллов в результате сотрудничества ИОФ РАН и ИНКРОМ [54]. Было показано, что величина вязкости разрушения ( $K_{Ic}$ ) для керамики в 1.75 раза больше аналогичной величины для исходного монокристалла и достигнут рекордный КПД (81%) при низком пороге генерации (13 мВт) [203].

Методом ГФ монокристаллов были изготовлены керамики  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  (3 и 5 мол. %) [55] с оптическим пропусканием более 90% в видимой и ИК-областях спектра, с улучшенными механическими характеристиками по сравнению с монокристаллами, теплопроводность такая же, как у монокристаллов [55, 217–219]. Получены перестраиваемые лазерные генерации в диапазоне 1016–1082 нм с эффективностью 35 и 30% при концентрации иттербия 5 и 3 мол. % соответственно [210]. Предложена аналитическая методика определения

содержания двухвалентного иттербия в кристаллах и керамике на основе спектров поглощения в УФ-диапазоне [160]. Радиационная стойкость керамики и кристаллов  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  разная [66]. Физические свойства твердого раствора  $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$  сведены в [44]. В [55] сообщалось также о получении лазерной генерации на керамике  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$ , приготовленной ГП порошка, осажденного из водного раствора по реакции (1).

Многолетние всесторонние исследования французских ученых по получению лазерной керамики  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  методом ГП отражены в работах [43, 83, 93, 100, 122, 141, 187]. Исходные порошки твердого раствора были получены соосаждением из водных растворов нитратов, в качестве осадителя использовали плавиковую кислоту (уравнение (1)).

Подробный протокол получения оптической керамики  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  (0.5–10 ат. %) представлен в работе [83]. Полученные порошки были высушены при  $80^\circ\text{C}$ , отожжены при  $400^\circ\text{C}$  в атмосфере безводного  $\text{Ag}$  в течение 4 ч и подвергнуты ХИП. Полученные заготовки отжигали при  $600^\circ\text{C}$  в вакууме в течение 1 ч, затем подвергали ГП при  $900^\circ\text{C}$  в вакууме при давлении 60 МПа. Графитовые прокладки были засыпаны оксидом алюминия для предотвращения загрязнения углеродом. Коэффициент оптических потерь составил  $0.016\text{ см}^{-1}$  на длине волны 1200 нм. Протокол синтеза был усовершенствован в работе [141] за счет удаления стадий компактирования порошка прессованием. Вместо этого применено формирование компактов центрифугированием с последующим отжигом на воздухе при  $450^\circ\text{C}$  и в вакууме при  $600^\circ\text{C}$ .

В качестве источников оптических потерь в керамике  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  выявлены образующийся на границе зерен слой обогащенной кислородом фазы толщиной 3–5 нм (методы STEM и HAADF-STEM) и повышенная концентрация иттербия на границе зерен (метод рентгеноспектрального микроанализа) [83]. Авторы [83] предположили, что исходная поверхность наночастиц состоит из слоев  $\text{CaF}_2:\text{Yb}/\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ . По нашему мнению, обогащение границы зерен иттербием и кислородом свидетельствует о формировании оксофторидных фаз типа  $\text{YbOF}$ , образующихся в результате частичного выборочного пирогидролиза. Фториды РЗЭ легче подвержены гидролизу, чем фториды щелочноземельных элементов [220, 221], а оксофторид иттербия ограниченно растворим во фториде кальция [222]. На данной керамике  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  получена перестраиваемая лазерная генерация в диапазоне 1015–1060 нм [145] с КПД 43% [187]. Методом ГП по методике [83] изготовлена керамика  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  (0.1–10 ат.%) и определена схема штарковских энергетических уровней и симметрии оптических центров [100]. При кон-

центрации иттербия 0.5 ат. % доминирующими являются кубический ( $O_h$ ), тетрагональный ( $C_{4v}$ ) и тригональный ( $C_{3v}$ ) центры, а при концентрации иттербия 2.5 ат. % доминирует только один вид центра, соответствующий кластерам типа  $\text{Yb}_6\text{F}_{37}$ .

В серии работ [94, 117, 120, 126] методом ГП получены керамики  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  (3–5%) и лазерные генерации с КПД 29.3% [117] и 23.6% [94]. Шихта синтезирована осаждением с использованием фторида калия.

Методами ИПС при  $600^\circ\text{C}$  и ГП при  $800^\circ\text{C}$  получены керамики  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  (5%) [126]. Исходные порошки синтезированы соосаждением из водных растворов нитратов при использовании фторида калия. В результате обоих методов синтеза была получена опалесцирующая керамика с белесым оттенком с оптическим пропусканием 83% на длине волны 1200 нм.

Методом ГФ монокристаллов получены керамики  $\text{SrF}_2:\text{Yb}$  и  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{F}_2:\text{Yb}$ , на которых наблюдался эффект лазерной генерации [45]. Методом ГП получены керамики  $\text{SrF}_2:\text{Yb}$  (1–10 ат. %) [81, 118]. Порошки для прессования были синтезированы методом соосаждения при использовании фторида калия. Оптическое пропускание керамики в работе [81] не превышало 52.7%, а в работе [118] – 85% на длине волны 1200 нм. Методом сплавления  $\text{BaF}_2:\text{ZnF}_2:\text{CdF}_2:\text{YbF}_3$  была получена композиционная полупрозрачная керамика на основе фаз со структурами  $\text{BaZnF}_4$  и  $\alpha\text{-Cd}_2\text{BaF}_6$  с оптическим пропусканием около 50% в области 1 мкм [28]. В результате спектрально-люминесцентной характеристики было показано, что иттербий присутствует в обеих фазах.

Методом ГИП получены керамики  $\text{CaF}_2:\text{La}:\text{Yb}$  на основе исходных порошков  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{LaF}_3$  и  $\text{YbF}_3$  [121]. Керамики получены в результате предварительной термообработки порошков на воздухе при  $700\text{--}900^\circ\text{C}$  с последующим ГИП при  $700\text{--}1000^\circ\text{C}$  в инертной атмосфере. Легирование лантаном приводит к подавлению образования  $\text{Yb}^{2+}$  при соотношении  $\text{La}:\text{Yb}$  3 : 1. Наибольший КПД (69.5%) был достигнут для образца  $\text{CaF}_2:\text{La}$  (3 ат. %):  $\text{Yb}$  (1 ат. %), а наибольшая выходная мощность (4.36 Вт) для образца  $\text{CaF}_2:\text{La}$  (3 ат. %):  $\text{Yb}$  (2 ат. %) при более низком КПД (55.3%). Методом спекания были получены керамики  $\text{CaF}_2:\text{La}$  (1 ат. %):  $\text{Yb}$  (1 и 3 мол. %) [144]. Исходные порошки были синтезированы соосаждением, причем каждый из фторидов был получен независимо. На керамике  $\text{CaF}_2:\text{La}$  (1 ат. %):  $\text{Yb}$  (3 мол. %) была достигнута лазерная генерация с выходной мощностью 1.09 Вт, КПД 35% и порогом 0.71 Вт.

## СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ КЕРАМИКИ

Характерной особенностью сцинтилляционных керамик являются менее жесткие требования к оптической прозрачности соответствующих материалов, что позволяет широко использовать метод ИПС. При этом во многих случаях керамики показывают лучшие характеристики, чем монокристаллы такого же состава [223]. Природа этих эффектов как правило не ясна.

Серия работ посвящена получению методом ИПС керамик на основе фторида магния, легированного самарием [132, 137], церием [130], европием [131] и гадолинием [133]. Поскольку в системах  $MgF_2-RF_3$  твердые растворы практически не образуются [224], использовались малые добавки фторидов РЗЭ (0.01–1 мол. %). Процесс спекания проводили многоступенчато, типичный протокол: первоначальный нагрев до 550°C (давление 6 МПа, выдержка 10 мин), затем до 750°C (давление 70 МПа, выдержка 7 мин) [133]. Оптическое качество керамик ухудшается при повышении концентрации РЗЭ, что подтверждается образованием второй фазы по данным рентгенофазового анализа, например, фторида гадолиния для образца с номинальным содержанием гадолиния 1% [133]. При рентгеновском возбуждении керамика  $MgF_2:Sm$  демонстрирует рентгенолюминесценцию в диапазоне 300–600 нм с временами жизни 310 и 1940 мкс, которые ранее не наблюдались для монокристаллов.

Методом сплавления при воздействии высокоэнергетичного электронного пучка на воздухе (поток энергии 1.4 МэВ с плотностью 18 кВт/см<sup>2</sup>) была синтезирована керамика  $MgF_2$  [225]. Для спекания были использованы активаторы  $WO_3$  и  $LiOH$  (0.5–3 мас. % каждого от количества  $MgF_2$ ). Были исследованы образцы сразу после синтеза и отожженные на воздухе при температуре 1000°C в течение 7 ч. Этот режим гарантирует пирогидролиз фторида магния. На основании энергодисперсионного анализа в сканирующем электронном микроскопе было предположено наличие смеси фаз  $MgF_2$  и  $MgO$ , рентгенофазовый анализ не проводился.

Методом ИПС из коммерчески доступного порошка синтезирована керамика  $CaF_2$  [134, 140]. Проводилось двухстадийное компактирование (800°C, 10 МПа, 10 мин; 1070°C, 70 МПа, 15 мин). Получен полупрозрачный образец керамики со световыходом 6000 фотон/МэВ при гамма-облучении от источника <sup>137</sup>Cs. При рентгеновском облучении (доза 20 Гр) появились дополнительные оптические центры ( $F^{2+}$ ), приводящие к люминесценции на 660 нм с полосами возбуждения на 370 и 560 нм и люминесценции на 760 нм с полосами возбуждения на 390 и 610 нм. Максималь-

ный квантовый выход фотолуминесценции составил 42.6%.

Методом ГП (30 МПа, 1 ч) при температурах 700–1000°C получены керамики  $CaF_2:Mn$  (2.5 ат. % [78] и 5 ат.% [189]). Фазовая диаграмма системы  $CaF_2-MnF_2$  демонстрирует образование широкой области твердых растворов со структурой флюорита, несмотря на большую разницу в ионных радиусах катионов [226]. Керамики имеют линейную зависимость от дозы облучения в диапазоне от 0.5 мГр до 1 кГр. Исходный порошок был синтезирован методом соосаждения из водных растворов при использовании в качестве фтор-агента фторида калия [78] или аммония [189]. Продемонстрирована широкополосная люминесценция с максимумом на 508 нм при накачке на длине волны 395 нм.

Методами ГП [90, 114, 190] и ИПС [135] получены керамики  $CaF_2:Eu$ . Методом ГП при температурах 400–700°C и давлениях до 50 МПа получены керамики  $CaF_2:Eu$  (0.01–7 ат. %) [90, 114]. Порошки для прессования синтезированы методом соосаждения из водных растворов при использовании фторида калия. Наилучшее пропускание (более 85%) продемонстрировала керамика  $CaF_2:Eu$  (5 ат.%), спеченная при температуре 600°C и давлении 30 МПа. В спектрах люминесценции керамик зарегистрированы интенсивная полоса люминесценции  $Eu^{2+}$  с максимумом на 422 нм и полосы низкой интенсивности, относящиеся в люминесценции  $Eu^{3+}$ . Наибольший световыход при гамма-облучении от источника <sup>137</sup>Cs составил 9850 фотон/МэВ для керамики  $CaF_2:Eu^{2+}$  (0.2 мол. %). Методом ГП изготовлена керамика  $CaF_2:Eu$  (2 ат. %) [190] с оптическим пропусканием в видимом диапазоне спектра не более 12%. В спектрах люминесценции зарегистрированы полосы европия 2+ и 3+.

Методом ИПС из смеси порошков  $CaF_2$  и  $EuF_3$  (800°C, 10 МПа, 10 мин; 1070°C, 70 МПа, 15 мин) изготовлены полупрозрачные образцы керамики  $CaF_2:Eu$  (0.01–0.10 мол. %) с черными включениями [135]. Образцы демонстрировали люминесценцию европия как 2+, так и 3+. Образование состояния 2+ вероятно произошло из-за взаимодействия с графитом. Наибольший световыход для керамики  $CaF_2:Eu$  (0.05 мол. %) составил 17700 фотон/МэВ при облучении гамма лучами от источника <sup>137</sup>Cs.

Методом ИПС из смеси порошков фторида кальция и фторида неодима получены керамики  $CaF_2:Nd$  (1, 5, 10 мол. %) [129]. Использован двухстадийный процесс (720°C, 10 МПа, 10 мин; 980°C, 70 МПа, 15 мин). Получены полупрозрачные образцы с черными включениями, оптическое пропускание менее 20%. Наилучшую линей-

ную чувствительность к дозам 0.1–1000 мГр продемонстрировал образец  $\text{CaF}_2:\text{Nd}$  (5 мол. %).

В работе [139] представлены результаты сравнительного исследования монокристалла и керамики  $\text{CaF}_2:\text{Dy}$  (0.1 мас. %). В методе ИПС (1070°C, 70 МПа, 15 мин) использована смесь коммерчески доступных порошков. Керамика имела серый цвет, ее оптическое пропускание в видимом диапазоне спектра не превышало 45%, но керамика демонстрирует более интенсивную термостимулированную люминесценцию, чем монокристалл. Аналогичная работа [136] посвящена керамике  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$  (0.6 мас. %).

Методом ИПС изготовлена полупрозрачная керамика темного цвета  $\text{SrF}_2$  [138]. При гамма-облучении от источника  $^{57}\text{Co}$  световыход керамики составил 8900 фотон/МэВ, а кристалла – 16400 фотон/МэВ.

Серия работ посвящена синтезу керамики фторида бария. Фторид бария является быстродействующим, плотным (4.8 г/см<sup>3</sup>) и радиационно-стойким сцинтиллятором. Он характеризуется наличием очень быстрой компоненты рентгенолюминесценции (полоса на 220 нм, время высвечивания  $\tau = 0.8$  нс) и интенсивной медленной компоненты (полоса с максимумом при 325 нм,  $\tau = 620$  нс), связанной с высвечиванием экситонов. Наибольший интерес, в том числе для разработки медицинских томографов, представляет быстрая компонента.

При внедрении фторидов РЗЭ в решетку фторида бария происходит преобразование экситонного излучения в более быстрое активаторное свечение. Методом ГП получены керамики, легированные тулием [116, 227] или скандием [227]. Для керамики  $\text{BaF}_2:\text{Tm}$  отмечено [116] образование нового оптического центра с максимумом на 8.35 эВ. Однако наиболее распространенным является введение трехвалентного церия, при этом оптимальная концентрация  $\text{CeF}_3$  составляет около 0.1%. При увеличении концентрации церия интенсивность люминесценции резко падает [180].

Методом ГФ монокристаллов при температурах 800–1050°C и давлении 10–200 МПа синтезирована керамика  $\text{BaF}_2$  [179]. При увеличении степени деформации линейным образом уменьшается размер зерна керамики. Увеличение степени деформации приводит к уменьшению интенсивности медленной компоненты рентгенолюминесценции (полоса с максимумом 310 нм) и не влияет на интенсивность быстрой компоненты. ГФ монокристаллов, легированных церием, привело к повышению световыхода рентгенолюминесценции керамики по сравнению с исходным монокристаллом [223].

Методом ГП изготовлена керамика  $\text{BaF}_2:\text{Ce}$  (0.12 мол. %) [101, 178]. Исходные порошки были

получены методом осаждения из водных растворов при использовании HF в качестве фторирующего агента. Первоначально синтезировали  $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$ , который затем в процессе спекания легировали фторидом церия (реакции (4)–(7)). В результате были получены керамики высокого оптического качества. Показано, что керамики более радиационно-устойчивы (дозы  $10^6$ – $10^8$  рад), чем монокристаллы аналогичного состава.

Методом спекания получены керамики  $\text{BaF}_2:\text{Ce}$  (0.1–0.2 мол. %) [142, 143]. Порошки для прессования синтезированы методом осаждения из водных растворов с использованием PEG2000 в качестве ПАВ и KF в качестве фторирующего агента. Процесс получения керамики был многоступенчатым. Порошки сушили 24 ч при 100°C, прессовали в таблетки при 200 МПа, затем подвергали ХИП при 200 МПа в течение 3 мин и спекали 2 ч при 1000°C и 6 ч при 1300°C. Оптическое пропускание керамики не превышает 55% на длине волны 850 нм. При рентгеновском возбуждении были определены времена жизни люминесценции: для быстрой компоненты 58 нс при интенсивности 37%, для медленной компоненты 434 нс при интенсивности 63%, которые схожи с временами жизни для монокристаллов аналогичного состава. Измерены гамма-спектры от радиоизотопов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{22}\text{Na}$  и определено энергетическое разрешение (13.5%) при энергии 662 кэВ. В сравнении со стандартом  $\text{NaI(Tl)}$  был оценен световыход, который составил 5100 фотон/МэВ.

Методом ГП (вакуум  $10^{-7}$  мбар, 900°C, 50 МПа, 2 ч) получили керамики  $\text{BaF}_2:\text{Ce}$  (1–50 мол. %) [99]. Исходные порошки синтезировали методом осаждения из водных растворов при использовании KF. Порошки после синтеза были высушены при 80 и 450°C в течение 5 ч в токе аргона. Для образца  $\text{BaF}_2:\text{Ce}$  (50 мол. %) было зафиксировано оптическое пропускание 79.5% на длине волны 550 нм. Реальные химические составы не анализировались. Зафиксирована фотолюминесценция при возбуждении на 287 нм, но интенсивности люминесценции не оценивались.

Методом ИПС изготовлены керамики  $\text{BaF}_2$  для сравнения с монокристаллами [128]. Исходный порошок был один и тот же, но его характеристики не представлены. Прессование проводили как в вакууме, так и в атмосфере азота (720°C, 10 МПа, 30 мин; 960°C, 100 МПа, 45 мин). Получены полупрозрачные образцы керамики с черными включениями, вероятно, углерода. Световыход люминесценции составил 6000 фотон/МэВ при гамма-облучении от источника  $^{137}\text{Cs}$ .

Методом спекания синтезировали керамику  $\text{CeF}_3$  [158, 159]. Фторид церия – известный быстрый сцинтиллятор, характеризующийся временем высвечивания около 30 нс. На основе исходного

коммерческого порошка, подвергнутому помолу в течение 6 ч при использовании полиакрилата аммония в качестве ПАВ, были получены суспензии с оптимальным pH 9.27 (30 об. % загрузки  $\text{CeF}_3$ ), на основе которых методом шликерного литья в сильном магнитном поле (9 Тл) были отлиты заготовки керамики. Заготовки были отожжены при 200°C в течение 5 ч в атмосфере  $\text{CF}_4$  и спечены при 950°C в вакууме в течение 3 ч. С помощью рентгенографии было показано, что образцы керамики после воздействия сильного магнитного поля имеют зерна, структурированные по направлению оси *c* тригональной решетки.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ тематики фторидной оптической нанокерамики позволил выявить целый ряд новых результатов и проблем. Исследователи научились получать фторидную оптическую нанокерамику посредством основных технологических приемов: горячее формование монокристаллов, горячее прессование, искровое плазменное спекание, горячее изостатическое прессование и спекание без приложения давления. Оптическое пропускание, помимо остальных физико-химических свойств, является одной из наиболее наглядных и достоверных величин, характеризующих совершенство оптической керамики. Подробное рассмотрение факторов, ухудшающих оптическое пропускание, представлено в обзоре [228]. Изучение фотографий керамики выявило три типа изображений: прозрачные керамики; керамики, имеющие включения черного или серого цвета; имеющие белесый оттенок или включения белого цвета. Прозрачные керамики обладают высоким оптическим пропусканием – более 90%. Включения черного или серого цвета представляют собой частицы графита от пресс-оснастки. Особенно это характерно для керамик, полученных методом ИПС. Разработаны технологические приемы, препятствующие ползучести графита: использование борнитридного спрея, засыпка прессовок порошком оксида алюминия, использование молибденовой фольги. Наиболее эффективно использование борнитридного спрея. Использование молибденовой фольги эффективно, но приводит к частичному восстановлению некоторых РЗЭ до двухвалентного состояния и растрескиванию образцов. Использование оксида алюминия эффективно, но приводит к появлению кислородсодержащих примесей, особенно в межзеренном пространстве. Включения белого цвета или керамика с белесым оттенком появляются в случае кислородсодержащих примесей, таких как оксофториды или оксиды, которые обладают отличающимися от фторидов механическими характеристиками. Это проявляется в ином поведении при воздействии давления и температуры, что в свою очередь приводит к по-

явлению областей с порами и иными дефектами компактирования.

Одной из стартовых проблем технологии получения керамики является порошок для прессования или кристалл для глубокой пластической деформации в методе ГФ. Кристалл должен обладать высоким оптическим качеством и не иметь трещин, пузырей и ячеистой субструктуры, что приведет к ухудшению характеристик керамики. Используются коммерчески доступные порошки или синтезированные в лаборатории. Попытки синтезировать керамику на основе твердых растворов из индивидуальных фторидов зачастую приводят к получению двухфазных образцов, согласно данным рентгенофазового анализа. Вторая фаза зачастую не идентифицируется из-за низкого содержания легирующего компонента и, соответственно, недостаточной чувствительности метода. Повторные длительные отжиги приводят к получению однофазных образцов. Получение порошков в лаборатории проводится преимущественно методом соосаждения из водных растворов с использованием различных фторирующих агентов:  $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ , HF и др. Это позволяет получать образцы заданных химического и гранулометрического составов, в том числе нанометрового диапазона. Увеличение содержания РЗЭ в твердых растворах на основе фторидов кальция и стронция приводит к уменьшению размера частиц и областей когерентного рассеяния. Использование фторида аммония при одновременном использовании РЗЭ приводит к вхождению аммония в кристаллическую решетку. Это полноценно доказано применительно к матрице фторида стронция. Аналогичная ситуация наблюдается при использовании фторида калия. Ряд исследователей обнаруживают присутствие калия в керамике по данным рентгеноспектрального микроанализа, но не связывают это с вхождением калия в кристаллическую решетку. Использование калия приводит к разрушению кластеров на основе РЗЭ и изменению спектрально-люминесцентных характеристик керамик таким образом, что затруднительно проводить сравнение, так как количество калия не определено. Получение порошков методом осаждения из водных растворов приводит к появлению химически и физически связанной воды как на поверхности частиц, так и в порах [229–231]. Одной из чрезвычайно важных задач является дегидратация порошков без гидролиза. При использовании нитратов в качестве исходных веществ необходима прокатка порошка при температурах не менее 500–550°C для удаления кислородных примесей.

Получение оптической керамики на основе фторида магния является трудной задачей, так как он не обладает кубической сингонией. Получение твердых растворов на основе фторида магния с РЗЭ невозможно из-за значительной разни-



цы ионных радиусов, что также подтверждается фазовыми диаграммами [224]. В связи с этим некоторые работы по получению керамик на основе твердых растворов фторида магния с РЗЭ вызывают сомнения. Следует особо отметить, что в данных работах обнаруживают вторую фазу, в том числе на основе РЗЭ. В связи с этим трудно проводить сравнения физико-химических характеристик.

В ряде работ были синтезированы концентрационные серии твердых растворов с различным содержанием РЗЭ, которые затем подвергали термическому воздействию и давлению в одинаковых условиях. В результате определяли образцы с наилучшими характеристиками, особенно по оптическому пропусканию. Различные концентрационные зависимости, зачастую с максимумом, пытаются объяснить просто кластерообразованием, что не позволяет установить какие-либо достоверные корреляции. Исследователи не учитывают, что при легировании фторидов щелочноземельных элементов фторидами РЗЭ происходит существенное увеличение микротвердости твердых растворов, что в свою очередь приводит к тому, что различные по составу твердые растворы требуют различных условий прессования. Необходимо проведение дилатометрических измерений для определения температур, благоприятных для компактирования, как показано в [232].

Следует отдельно отметить, что авторы подавляющего большинства статей ограничиваются представлением рентгенограмм, но не проводят расчет параметров решетки, величин областей когерентного рассеяния и микродеформаций. При легировании матриц  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CdF}_2$ ,  $\text{PbF}_2$  РЗЭ происходит изменение параметра решетки. Соответствующие уравнения, описывающие зависимости  $a(x)$  для твердых растворов  $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ , приведены в работах [175, 233]. Это позволяет на основе параметра решетки оценивать химический состав твердых растворов. В статьях зачастую приводят спектры с данными энергодисперсионного анализа, подтверждающие наличие исходных катионов, но не проводится оценка состава и не предоставляются СЭМ-изображения в атомном контрасте.

Выявлена целая серия статей, посвященных получению керамик, обладающих ап-конверсионной люминесценцией. К сожалению, в подавляющем большинстве статей не представлены данные по используемым плотностям мощности накачки, что делает невозможным проведение каких-либо сравнительных исследований. Ап-конверсия является нелинейным процессом [234–236], и ее интенсивность напрямую зависит от плотности мощности накачки. Необходимость предоставления полных данных по накачке и стандартизации методик оценки эффективности ап-конверсионной лю-

минесценции была заявлена на II международной конференции по ап-конверсионным люминофорам (UPCON 2018) в 2018 году в Валенсии. В нашей лаборатории был разработан оригинальный способ синтеза порошка твердого раствора на основе фторида стронция, легированного иттербием и эрбием, который продемонстрировал высокие величины квантового выхода ап-конверсионной люминесценции [172], что позволило использовать его для технологии оптической керамики. Данный способ синтеза оказался достаточно хорошим, что позволило провести широкомасштабные исследования спектрально-люминесцентных свойств при различных плотностях мощности накачки как порошков [237], так и монокристаллов [238]. Исследование ап-конверсионной люминесценции объемных тел, таких как керамики или монокристаллы, осложнено еще и тем, что происходит изменение интенсивности полос люминесценции из-за термически связанных уровней, что было показано на примере эрбия в работах [239–241].

Керамики обладают собственным набором структурных дефектов, отличающих их от монокристаллов. Таким образом, они представляют собой новый тип оптических материалов. Это проявляется в различном поведении кристаллов и керамик при радиационном облучении, а также в различии спектрально-генерационных характеристик. Это направление требует дальнейших исследований. Рассмотрение керамик видимого и ИК-диапазонов выявило возможность получения новых оптических центров для тулия, которые авторы объясняют образованием двойников на границе зерен. При сравнении керамик с монокристаллами не принимается в расчет ряд обстоятельств. Не определяется химический состав керамики и монокристаллов, что необходимо для сравнения, так как коэффициенты распределения легирующих компонентов при получении керамик и выращивании монокристаллов различны. Получение керамики из порошка при использовании в качестве фторирующих агентов фторида калия или фторида натрия приводит к их вхождению в кристаллическую решетку, разрушению кластеров и некорректности их сравнения с монокристаллами без калия и натрия.

В настоящее время получены лазерные генерации в видимом и ИК-диапазонах на керамиках, легированных празеодимом, неодимом, диспрозием, эрбием, тулием и иттербием. Возможно расширение ассортимента лазерных керамик как за счет использования новых матриц, так и за счет других лазерных переходов и ионов.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-13-50423.

Авторы благодарят В.В. Осико, Т.Т. Басиева и Е.А. Гарибина за инициирование работ по исследованию лазерной керамики в ИОФ РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hatch S.E., Parsons W.F., Weagley R.J. Hot-Pressed Polycrystalline  $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{2+}$  Laser // *Appl. Phys. Lett.* 1964. V. 5. № 8. P. 153–154. <https://doi.org/10.1063/1.1754094>
- Zolotov E.M., Prokhorov A.M., Shipulo G.P. Luminescence and Generation in  $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{2+}$  Crystals Excited with a Ruby Laser // *Sov. Phys. JETP.* 1966. V. 22. № 3. P. 498–500.
- Исаев С.К., Корниенко Л.С., Ларионцев Е.Г. Кинетика генерации лазера на  $\text{CaF}_2-\text{Dy}^{2+}$  с полусферическим резонатором // *Квант. электроника.* 1973. Т. 5. № 17. С. 41–46.
- Kaminskii A.A. Laser Crystals, Their Physics and Properties, 2nd Edition. Springer Ser. Opt. Sci. V. 14. Berlin, Heidelberg: Springer, 1990.
- Lucca A., Jacquemet M., Druon F., Balembois F., Georges P., Camy P., Doualan J.L., Moncorgé R. High-power Tunable Diode-pumped  $\text{Yb}^{3+}:\text{CaF}_2$  Laser // *Opt. Lett.* 2004. V. 29. № 16. P. 1879–1881. <https://doi.org/10.1364/OL.29.001879>
- Kessler A., Hornung H., Keppler S., Schorcht F., Hellwing M., Liebetrau H., Körner J., Sävert A., Siebold M., Schnepf M., Hein J., Kaluza M.C. 16,6 J Chirped Femtosecond Laser Pulses from a Diode-pumped  $\text{Yb}:\text{CaF}_2$  Amplifier // *Opt. Lett.* 2014. V. 39. № 6. P. 1333–1336. <https://doi.org/10.1364/OL.39.001333>
- Shand W.A. Single Crystal Growth and Some Properties of  $\text{LiYF}_4$  // *J. Cryst. Growth.* 1969. V. 5. № 2. P. 143–146. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(69\)90028-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(69)90028-1)
- Nurtdinova L.A., Korableva S.L. Enhanced Efficiency Ultraviolet  $\text{LiY}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4:\text{RE}^{3+}$  (RE = Ce, Yb) Laser // *Laser Phys. Lett.* 2014. V. 11. 125807. <https://doi.org/10.1088/1612-2011/11/12/125807>
- Farukhshin I.I., Nizamutdinov A.S., Korableva S.L., Semashko V.V. Ultra-Short Pulses UV Lasing in Multifunctional  $\text{Ce}:\text{LiY}_{0.3}\text{Lu}_{0.7}\text{F}_4$  Active Medium // *Opt. Mater. Express.* 2016. V. 6. № 4. P. 1131–1137. <https://doi.org/10.1364/OME.6.001131>
- Shavelev A.A., Nizamutdinov A.S., Marisov M.A., Farukhshin I.I., Morozov O.A., Rakhimov N.F., Lukinova E.V., Korableva S.L., Semashko V.V. Single Crystals with Advanced Laser Properties  $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$  Grown by Bridgman Technique // *J. Cryst. Growth.* 2018. V. 485 P. 73–77. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.01.005>
- Dubinskii M.A., Semashko V.V., Naumov A.K., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L.  $\text{Ce}^{3+}$ -Doped Colquiriite // *J. Mod. Opt.* 1993. V. 40. № 1. P. 1–5. <https://doi.org/10.1080/09500349314550011>
- Gektin A., Shiran N., Neicheva S., Gavriluk V., Bensalah A., Fukuda T., Shimamura K.  $\text{LiCaAlF}_6$ -Crystal: a New Scintillator // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sec. A: V.* 486. № 1–2. P. 274–277. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(02\)00717-9](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(02)00717-9)
- Payne S.A., Chase L.L., Wilke G.D. Optical Spectroscopy of the New Laser Materials,  $\text{LiSrAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{LiCaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$  // *J. Lumin.* 1989. V. 44. № 3. P. 167–176. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(89\)90052-5](https://doi.org/10.1016/0022-2313(89)90052-5)
- Alimov O.K., Basiev T.T., Doroshenko M.E., Fedorov P.P., Konyushkin V.A., Nakladov A.N., Osiko V.V. Investigation of  $\text{Nd}^{3+}$  Ions Spectroscopic and Laser Properties in  $\text{SrF}_2$  Fluoride Single Crystal // *Opt. Mater.* 2012. V. 34. № 5. P. 799–802. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.11.010>
- Wojtowicz A.J., Glodo J., Wisniewski D., Lempickia A. Scintillation Mechanism in RE-activated Fluorides // *J. Lumin.* 1997. V. 72–74. P. 731–733. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(97\)80790-9](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(97)80790-9)
- Владимиров С.В., Кафтанов В.С., Нилов А.Ф. Сцинтилляционные характеристики кристаллов  $\text{BaF}_2$  // *Атомная энергия.* 2001. Т. 90. № 1. С. 49–55.
- Basiev T.T., Garnov S.V., Vovchenko V.I., Karasik A.Y., Klimentov S.M., Konyushkin V.A., Kravtsov S.B., Malutin A.A., Papashvili A.G., Pivovarov P.A., Chunaev D.S. Direct Amplification of Picosecond Pulses in  $\text{F}_2^{+}:\text{LiF}$  Crystals // *Quantum Electron.* 2006. V. 36. № 7. P. 609–611. <https://doi.org/10.1070/QE2006v036n07ABEH013171>
- Акчурин М.Ш., Гайнутдинов Р.В., Смолянский П.Л., Федоров П.П. Аномально высокая вязкость разрушения оптического флюорита Суранского месторождения (Ю. Урал) // *Докл. РАН.* 2006. Т. 406. № 2. С. 180–182.
- Попов П.А., Дукельский К.В., Миронов И.А., Смирнов А.Н., Смолянский П.А., Федоров П.П., Осико В.В., Басиев Т.Т. Теплопроводность оптической керамики из  $\text{CaF}_2$  // *Докл. РАН.* 2007. Т. 412. № 2. С. 185–187.
- Buckner D.A., Hafner H.C., Kreidl N.J. Hot-Pressing Magnesium Fluoride // *J. Am. Ceram. Soc.* 1962. V. 45. № 9. P. 435–438. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1962.tb11189.x>
- Parson W.F. Optical Materials Research // *Applied Optics.* 1972. V. 11. № 1. P. 43–49. <https://doi.org/10.1364/AO.11.000043>
- Вольнец Ф.К. Способы изготовления, структура и физико-химические свойства оптической керамики // *Опт.-мех. Пром-сть.* 1973. Т. 40. № 9. С. 48–61.
- Вольнец Ф.К. Оптические свойства и области применения оптической керамики. // *Опт.-мех. Пром-ть.* 1973. Т. 40. № 10. С. 47–57.
- Вольнец Ф.К. Перспективы изготовления поликристаллических люминесцентных материалов методом рекристаллизационного прессования // *Изв. АН. Сер. Физ.* 1981. Т. 45. № 2. С. 315–320.
- Клявина Е.Т., Мамонова С.С., Савушкин В.Н., Смирнов А.Н. Коэффициент теплового расширения оптических керамик на основе фторидов маг-

- ния, кальция и бария // Опт.-мех. пром-сть. 1989. Т. 56. № 9. С. 20–22.
26. Рыжиков Э.Н. Итоги и перспективы развития поликристаллических оптических материалов. II. Тр. ГОИ. 1985. Т. 58. № 2. С. 181–185.
  27. Выдрик А.Г., Соловьева Т.В., Харитонов Ф.Я. Прозрачная керамика. М.: Энергия, 1980. 96 с.
  28. Alimov O.K., Doroshenko M.E., Pierpoint K.A., Komandin G.A., Nozdin V.S., Buchinskaya I.I., Popov A.I., Fedorov P.P. Spectral Kinetic Study of Four-component BaF<sub>2</sub>-ZnF<sub>2</sub>-CdF<sub>2</sub>-YbF<sub>3</sub> Fluoride Ceramics by Selective Laser Excitation // Opt. Mater. 2019. V. 94. P. 113–120.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.05.011>
  29. Хазанов Е.Н., Таранов А.В., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Басиев Т.Т., Миронов И.А., Смирнов А.Н., Дукельский К.В., Гарибин Е.А. Исследование транспорта субтерагерцевых тепловых акустических фононов в монокристаллах и керамике CaF<sub>2</sub> // Докл. РАН. 2009. Т. 424. № 3. С. 326–328.
  30. Хазанов Е.Н., Таранов А.В., Гайнутдинов Р.В., Акчурун М.Ш., Басиев Т.Т., Конюшкин В.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Осико В.В. Исследование структуры и механизмов рассеяния фононов субтерагерцевых частот в монокристаллах и оптической керамике из фторида лития // ЖЭТФ. 2010. Т. 137. № 6. С. 1126–1132.
  31. Акчурун М.Ш., Каминский А.А. Влияние процессов двойникования на формирование структуры оптических керамик // Докл. РАН. 2009. Т. 424. № 4. С. 465–468.
  32. Акчурун М.Ш., Закалюкин З.М., Ковальчук М.В., Купенко И.И. Механическое двойникование монокристаллов оксида иттрия // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2010. № 11. С. 57–61.
  33. Ikesue A., Kinoshita T., Kamata K., Yoshida K. Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd:YAG Ceramics for Solid-State Lasers // J. Am. Ceram. Soc. 1995. V. 78. № 4. P. 1033–1040.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08433.x>
  34. Dong J., Ueda K., Kaminskii A. Continuous-Wave and Q-Switched Microchip Laser Performance of Yb:Y<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>12</sub> Crystals // Opt. Express. 2008. V. 16. № 8. P. 5241–5251.  
<https://doi.org/10.1364/OE.16.005241>
  35. Balashov V.V., Bezotosnyi V.V., Cheshev E.A., Gordeev V.P., Kanaev A.Y., Kopylov Y.L., Koromylov A.L., Lopukhin K.V., Polevov K.A., Tupitsyn I.M. Composite Ceramic Nd<sup>3+</sup>:YAG/Cr<sup>4+</sup>:YAG Laser Elements // J. Russ. Laser Res. 2019. V. 40. № 3. P. 237–242.  
<https://doi.org/10.1007/s10946-019-09795-3>
  36. Kravchenko V.B., Kopylov Y.L. Oxide Laser Ceramics // Handbook on Solid-State Lasers: Materials, Systems and Applications / Eds. Denker B., Shklovsky E. Oxford: Woodhead, 2013. P. 54–81. ISBN: 0857092723
  37. Permin D.A., Balabanov S.S., Novikova A.V., Snetkov I.L., Palashov O.V., Sorokin A.A., Ivanov M.G. Fabrication of Yb-Doped Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Solid Solutions Transparent Ceramics by Self-Propagating High-Temperature Synthesis and Vacuum Sintering // Ceram. Int. 2018. V. 45. № 1. P. 522–529.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.204>
  38. Kuznetsov I., Pestov A., Mukhin I., Volkov M., Zorina M., Chkhalo N., Palashov O. Composite Yb:YAG/Sapphire Thin-Disk Active Elements for High-Energy High-Average Power Lasers // Opt. Lett. 2020. V. 45. № 2. P. 387–390.  
<https://doi.org/10.1364/OL.384898>
  39. Malyavin F.F., Tarala V.A., Kuznetsov S.V., Kravtsov A.A., Chikulina I.S., Shama M.S., Medyanik E.V., Ziryyanov V.S., Evtushenko E.A., Vakalov D.S., Lapin V.A., Kuleshov D.S., Tarala L.V., Mitrofanenko L.M. Influence of the Ceramic Powder Morphology and Forming Conditions on the Optical Transmittance of YAG:Yb Ceramics // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 4. P. 4418–4423.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.119>
  40. Xiao Z., Yu S., Li Y., Ruan S., Kong L.B., Huang Q., Huang Z., Zhou K., Su H., Yao Z., Que W., Liu Y., Zhang T., Wang J., Liu P., Shen D., Allix M., Zhang J., Tang D. Materials Development and Potential Applications of Transparent Ceramics: A Review // Mater. Sci. Eng., R. 2020. V. 139. 100518.  
<https://doi.org/10.1016/j.mser.2019.100518>
  41. Boudeile J., Didierjean J., Camy P., Doualan J.L., Benayad A., Ménard V., Moncorgé R., Druon F., Balembois F., Georges P. Thermal Behaviour of Ytterbium-Doped Fluorite Crystals under High Power Pumping // Opt. Express. 2008. V. 16. № 14. P. 10098–10109.  
<https://doi.org/10.1364/OE.16.010098>
  42. Fedorov P.P., Kuznetsov S.V., Osiko V.V. Elaboration of Nanofluorides and Ceramics for Optical and Laser Applications // Photonic & Electronic Properties of Fluoride Materials” / Ed. Tressaud A., Poepelmeier K. Print Book. 2016. P. 7–31. ISBN: 9780128016398.
  43. Gredin P., Mortier M. Optical Properties of Fluoride Transparent Ceramics // Photonic & Electronic Properties of Fluoride Materials / Ed. Tressaud A., Poepelmeier K. Print Book. 2016. P. 65–87.
  44. Fedorov P.P. Fluoride Laser Ceramics // Handbook on Solid-State Lasers: Materials, Systems and Applications / Eds. Denker B., Shklovsky E. Oxford: Woodhead, 2013. P. 82–109.
  45. Doroshenko M.E., Demidenko A.A., Fedorov P.P., Garibin E.A., Gusev P.E., Jelinkova H., Konyshkin V.A., Krutov M.A., Kuznetsov S.V., Osiko V.V., Popov P.A., Shulc J. Progress in Fluoride Laser Ceramics // Phys. Status Solidi. C. 2013. V. 10. № 6. P. 952–957.  
<https://doi.org/10.1002/pssc.201300023>
  46. Басиев Т.Т., Дорошенко М.Е., Конюшкин В.А., Осико В.В., Федоров П.П., Дукельский К.В., Миронов И.А., Демиденко В.А., Смирнов А.Н. Фторидная оптическая нанокерамика // Изв. АН. Сер. хим. 2008. Т. 57. № 5. С. 863–872.
  47. Fedorov P.P., Osiko V.V., Kuznetsov S.V., Garibin E.A. Fluoride Laser Nanoceramics // J. Phys.: Conf. Ser. 2012. V. 345. P. 012017.
  48. He Y., Liu K., Xiang B., Zhou C., Zhang L., Liu G., Guo X., Zhai J., Li T., Kong L.B. An Overview on Transparent Ceramics with Pyrochlore and Fluorite Structures // J. Adv. Dielectr. 2020. V. 10. № 03. 2030001.  
<https://doi.org/10.1142/S2010135X20300017>

49. Fedorov P.P., Luginina A.A., Popov A.I. Transparent Oxyluoride Glass Ceramics // *J. Fluor. Chem.* 2015. V. 172. P. 22–50.  
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.01.009>
50. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. Фтор-ионная проводимость разных технологических форм твердых электролитов  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  (тип  $LaF_3$ ) ( $M = Ca, Sr, Ba$ ;  $R$  – редкоземельные элементы) // *Кристаллография.* 2016. Т. 61. № 3. С. 468–474.
51. Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Смирнов А.Н., Соболев Б.П. Влияние термообработки в атмосфере  $CF_4$  на ионпроводящие свойства керамики 95 мол. %  $CeF_3 \times 5$  мол. %  $SrF_2$ , полученной горячим прессованием // *Кристаллография.* 2019. Т. 64. № 1. С. 106–110.
52. Сорокин Н.И., Смирнов А.Н., Федоров П.П., Соболев Б.П. Суперионная фторидная керамика  $RF_3$  и  $R_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$ , полученная горячим прессованием // *Электрохимия.* 2009. Т. 45. № 5. С. 641–644.
53. Акчурин М.Ш., Гайнутдинов Р.В., Гарибин Е.А., Головин Ю.И., Демиденко А.А., Дукельский К.В., Кузнецов С.В., Миронов И.А., Осико В.В., Смирнов А.Н., Табачкова Н.Ю., Тюрин А.И., Федоров П.П., Шиндяпин В.В. Наноструктура оптической фторидной керамики // *Перспективные материалы.* 2010. № 5. С. 5–12.
54. Basiev T.T., Doroshenko M.E., Fedorov P.P., Konyushkin V.A., Kuznetsov S.V., Osiko V.V., Akchurin M.Sh. Efficient Laser Based on  $CaF_2-SrF_2-YbF_3$  Nanoceramics // *Opt. Lett.* 2008. V. 33. № 5. P. 521–523.  
<https://doi.org/10.1364/OL.33.000521>
55. Akchurin M.Sh., Basiev T.T., Demidenko A.A., Doroshenko M.E., Fedorov P.P., Garibin E.A., Gusev P.E., Kuznetsov S.V., Krutov M.A., Mironov I.A., Osiko V.V., Popov P.A.  $CaF_2:Yb$  Laser Ceramics // *Opt. Mater.* 2013. V. 35. № 3. P. 444–450.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.09.035>
56. Li W., Mei B., Song J.  $Nd^{3+}, Y^{3+}$ -Codoped  $SrF_2$  Laser Ceramics // *Opt. Mater.* 2015. V. 47. P. 108–111.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.07.005>
57. Zhang F., Liu J., Li W., Mei B., Jiang D., Qian X., Su L. Dual-Wavelength Continuous-Wave and Passively Q-switched  $Nd,Y:SrF_2$  Ceramic Laser // *Opt. Eng.* 2016. V. 55. № 10. 106114.  
<https://doi.org/10.1117/1.OE.55.10.106114>
58. Doroshenko M.E., Papashvili A.G., Alimov O.K., Martynova K.A., Konyushkin V.A., Nakladov A.N., Osiko V.V., Jelinkova H., Sulc J., Nemes M. Specific Spectroscopic and Laser Properties of  $Tm^{3+}$  Ions in Hot-Formed  $CaF_2$  Laser Ceramics // *Laser Phys. Lett.* 2016. V. 13. № 1. 015701.  
<https://doi.org/10.1088/1612-2011/13/1/015701>
59. Doroshenko M.E., Alimov O.K., Papashvili A.G., Martynova K.A., Konyushkin V.A., Nakladov A.N., Osiko V.V. Formation of New  $Tm^{3+}$  Tetragonal Symmetry Optical Centers in  $CaF_2$  Hot-Formed Laser Ceramics // *Opt. Spektrosk.* 2017. V. 122. № 1. P. 128–132.  
<https://doi.org/10.1134/S0030400X17010052>
60. Jiang Y., Jiang B., Jiang N., Zhang P., Chen S., Gan Q., Zhang G., Fan J., Mao X., Su L., Li J., Zhang L. Perfectly Transparent Pore-Free  $Nd^{3+}$ -Doped  $Sr_9GdF_{21}$  Polycrystalline Ceramics Elaborated from Single-crystal Ceramization // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. V. 35. № 15. P. 4912–4918.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.05.054>
61. Jiang Y., Jiang B., Jiang N., Zhang P., Chen S., Fan J., Su L., Li J., Zhang L. Re-Clustering of Neodymium Ions in Neodymium, Buffer Ion-Codoped Alkaline-earth Fluoride Transparent Ceramics // *CrystEngComm.* 2017. V. 19. № 31. P. 4480–4484.  
<https://doi.org/10.1039/C7CE00735C>
62. Jiang Y., Jiang B., Zhang P., Chen S., Gan Q., Fan J., Mao X., Jiang N., Su L., Li J., Yu H., Zhang L. Transparent  $Nd$ -Doped  $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$  Ceramics Prepared by the Ceramization of Single Crystals // *Mater. Des.* 2017. V. 113. P. 326–330.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.10.026>
63. Jiang Y., Jiang B., Zhu Q., Jiang N., Zhang P., Chen S., Hu X., Zhang G., Fan J., Su L., Li J., Zhang L. Effects of Deformation Rate on Properties of  $Nd,Y$ -codoped  $CaF_2$  Transparent Ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. V. 38. № 5. P. 2404–2409.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.016>
64. Lyapun A.A., Fedorov P.P., Garibin E.A., Malov A.V., Osiko V.V., Ryabochkina P.A., Ushakov S.N. Spectroscopic, Luminescent and Laser Properties of Nanostructured  $CaF_2:Tm$  Materials // *Opt. Mater.* 2013. V. 35. № 10. P. 1859–1864.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.05.004>
65. Jiang Y., Jiang B., Jiang N., Li J., Su L., Zhang L. Heat-Driven Tailored for Eliminating  $Nd^{3+}$  Re-Clusters in  $Nd^{3+}, Gd^{3+}$ -Codoped  $SrF_2$  Laser Ceramic // *J. Am. Ceram. Soc.* 2019. V. 103. № 4. P. 2562–2568.  
<https://doi.org/10.1111/jace.16945>
66. Ашууров М.Х., Бойбобева С.Т., Нурутдинов И., Гарибин Е.А., Демиденко А.А., Кузнецов С.В., Федоров П.П. Радиационные характеристики кристаллов и керамик фторида кальция, легированного иттербием // *Неорган. материалы.* 2016. Т. 52. № 8. С. 905–913.
67. Qin S., Song J., Wang W., Mei B., Li W., Xia Y. Study in Optical and Mechanical Properties of  $Nd^{3+}, Y^{3+}:SrF_2$  Transparent Ceramics Prepared by Hot-Pressing and Hot-Forming Techniques // *Crystals.* 2019. V. 9. № 619. P. 10.  
<https://doi.org/10.3390/cryst9120619>
68. Doroshenko M.E., Papashvili A.G., Alimov O.K., Konyushkin V.A., Nakladov A.N., Osiko V.V. Spectroscopic and Laser Properties of  $Tm^{3+}$  Optical Centers in  $BaF_2$  Single Crystal and Ceramics // *Int. Conf. Laser Optics (LO).* St. Peterburg. 2016. P. R1–4.
69. Мусеева М.А., Алексеев С.В., Дресвянский В.П., Лосев В.Ф., Мартынович Е.Ф. Дефектообразование в керамике фторида лития под действием фемтосекундных лазерных импульсов // *Изв. АН. Сер. физ.* 2016. Т. 80. № 1. С. 67–70.
70. Šulc J., Nemes M., Fibrich M., Jelinková H., Doroshenko M.E., Konyushkin V.A., Nakladov A.N., Osiko V.V. Lasing of Low-Doped  $Tm:CaF_2$  Ceramics and Single Crystal // *Advanced Solid State Lasers Conf. Berlin.* 2015. P. ATu2A.17.
71. Liu Z., Mei B., Song J., Li W. Fabrication and Optical Characterizations of  $Yb, Er$  Codoped  $CaF_2$  Transparent Ceramic // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014. V. 34. № 16. P. 4389–4394.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.06.014>

72. Zhou W., Cai F., Zhi G., Mei B. Fabrication of Highly-transparent Er:CaF<sub>2</sub> Ceramics by Hot-Pressing Technique // Mater. Sci.-Poland. 2014. V. 32. № 3. P. 358–363.  
https://doi.org/10.2478/s13536-013-0196-3
73. Liu Z., Mei B., Song J., Li W. Optical Characterizations of Hot-Pressed Erbium-Doped Calcium Fluoride Transparent Ceramic // J. Am. Ceram. Soc. 2014. V. 97. № 8. P. 2506–2510.  
https://doi.org/10.1111/jace.12956
74. Liu Z., Mei B., Song J., Yi G. Influence of Yb Concentration on the Optical Properties of CaF<sub>2</sub> Transparent Ceramics Codoped with Er and Yb // J. Am. Ceram. Soc. 2015. V. 98. № 12. P. 3905–3910.  
https://doi.org/10.1111/jace.13847
75. Liu Z., Mei B., Song J., Yuan D., Wang Z. Microstructure and Optical Properties of Hot-Pressed Er:CaF<sub>2</sub> Transparent Ceramics // J. Alloys Compd. 2015. V. 646. P. 760–765.  
https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.272
76. Li W., Liu Z., Zhou Z., Song J., Mei B., Su L. Characterizations of a Hot-Pressed Er and Y Codoped CaF<sub>2</sub> Transparent Ceramic // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. V. 36. № 14. P. 3481–3486.  
https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.006
77. Liu X., Mei B., Li W., Sun Z., Liu Z., Su L. Effect of Sintering Temperature on the Microstructure and Transparency of Nd, Y:CaF<sub>2</sub> Ceramics // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 11. P. 13285–13290.  
https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.135
78. Liu L., Song J., Li W., Mei B., Su L., Wang Y. Effect of Sintering Temperature on the Microstructure and Optical Properties of Mn:CaF<sub>2</sub> Transparent Ceramics // Mater. Chem. Phys. 2018. V. 204. P. 345–349.  
https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.10.063
79. Liu Z., Jia M., Liu X., Jing Q., Liu P. Fabrication and Microstructure Characterizations of Transparent Polycrystalline Fluorite Ceramics // Mater. Lett. 2018. V. 227. P. 233–235.  
https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.05.097
80. Xie X., Mei B., Song J., Li W., Si L. Fabrication and Spectral Properties of Nd, La:CaF<sub>2</sub> Transparent Ceramics // Opt. Mater. 2018. V. 76. P. 111–116.  
https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.12.033
81. Li W., Huang H., Mei B., Song J. Synthesis of Highly Sinterable Yb:SrF<sub>2</sub> Nanopowders for Transparent Ceramics // Opt. Mater. 2018. V. 75. P. 7–12.  
https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.10.009
82. Yi G., Li W., Song J., Mei B., Zhou Z., Su L. The Effect of Gd<sup>3+</sup> Ions on Fabrication and Luminescence Properties of Nd<sup>3+</sup>-Doped (Ca<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>)F<sub>2+x</sub> Transparent Ceramics // Mater. Res. Bull. 2018. V. 102. P. 304–310.  
https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.02.039
83. Lyberis A., Patriarche G., Gredin P., Vivien D., Mortier M. Origin of Light Scattering in Ytterbium Doped Calcium Fluoride Transparent Ceramic for High Power Lasers // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. № 9. P. 1619–1630.  
https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.02.038
84. Lu G., Mei B., Song J., Li W., Xing R. Fabrication and Properties of Highly Transparent Nd-Doped CaF<sub>2</sub> Ceramics // Mater. Lett. 2014. V. 115. P. 162–164.  
https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.05.055
85. Li W., Mei B., Song J., Wang Z. Fabrication and Optical Property of Highly Transparent SrF<sub>2</sub> Ceramic // Mater. Lett. 2015. V. 159. P. 210–212.  
https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.06.105
86. Sun Z., Mei B., Li W., Ziu Z., Su L. Effects of Nd Concentration on Microstructure and Optical Properties of Nd:CaF<sub>2</sub> Transparent Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. № 12. P. 4039–4044.  
https://doi.org/10.1111/jace.14463
87. Zhu C., Song J., Mei B., Li W., Liu Z. Fabrication and Optical Characterizations of CaF<sub>2</sub>-SrF<sub>2</sub>-NdF<sub>3</sub> Transparent Ceramics // Mater. Lett. 2016. V. 167. P. 115–117.  
https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.12.083
88. Li W., Huang H., Mei B., Song J. Comparison of Commercial and Synthesized CaF<sub>2</sub> Powders for Preparing Transparent Ceramics // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 13. P. 10403–10409.  
https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.075
89. Li W., Huang H., Mei B., Song J., Yi G., Guo X. Fabrication and Characterization of Polycrystalline Ho:CaF<sub>2</sub> Transparent Ceramics for 2.0 μm Laser Application // Mater. Lett. 2017. V. 207. P. 37–40.  
https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.07.057
90. Xiong F., Song J., Li W., Mei B., Su L. Influence of Sintering Conditions on the Microstructure and Optical Properties of Eu:CaF<sub>2</sub> Transparent Ceramic // Mater. Res. Bull. 2017. V. 95. P. 138–145.  
https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.07.028
91. Sun Z., Mei B., Li W., Liu X., Su L. Synthesis and Optical Characterizations of Nd, Y:CaF<sub>2</sub> Transparent Ceramics // Opt. Mater. 2017. V. 71. P. 35–40.  
https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.06.033
92. Li W., Huang H., Mei B., Song J., Xu X. Effect of Y<sup>3+</sup> Ion Doping on the Microstructure, Transmittance and Thermal Properties of CaF<sub>2</sub> Transparent Ceramics // J. Alloys Compd. 2018. V. 747. P. 359–365.  
https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.059
93. Sarthou J., Duquesne J.-Y., Becerra L., Gredin P., Mortier M. Thermal Conductivity Measurements of Yb:CaF<sub>2</sub> Transparent Ceramics Using the 3ω Method // J. Appl. Phys. 2017. V. 121. 245108. P. 5.  
https://doi.org/10.1063/1.4990282
94. Wei J.-B., Toci G., Pirri A., Patrizi B., Feng Y.-G., Vannini M., Li J. Fabrication and Property of Yb:CaF<sub>2</sub> Laser Ceramics from Co-Precipitated Nanopowders // J. Inorg. Mater. 2019. V. 34. № 12. P. 1341–1348.
95. 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
96. Yi G., Mei B., Li W., Song J., Zhou Z., Su L. Microstructural and Optical Properties of Pr<sup>3+</sup>:(Ca<sub>0.97</sub>Gd<sub>0.03</sub>)F<sub>2.03</sub> Transparent Ceramics Sintered by Vacuum Hot-pressing Method // J. Lumin. 2019. V. 214. 116575. P. 6.  
https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116575
97. Yi G., Li W., Song J., Mei B., Zhou Z., Su L. Preparation and Characterizations of Pr<sup>3+</sup>:CaF<sub>2</sub> Transparent Ceramics with Different Doping Concentrations //

- Ceram. Int. 2019. V. 45. № 3. P. 3541–3546.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.012>
98. *Kolesnichenko V.G., Zamula M.V., Yurchenko Yu.V., Chudinovych O.V., Makogon V.A., Tyschenko N.I., Shyrovok O.V., Sameliuk A.V., Tomila T.V., Kornienko O.A., Ragulya A.V.* Spark Plasma Sintering of Magnesium Fluoride Nanopowders // Powder Metall. Met. Ceram. 2019. V. 58. № 7–8. P. 406–415.  
<https://doi.org/10.1007/s11106-019-00090-z>
  99. *Chen X., Wu Y.* High Concentration Ce<sup>3+</sup> Doped BaF<sub>2</sub> Transparent Ceramics // J. Alloys Compd. 2020. V. 817. 153075.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153075>
  100. *Kallel T., Hassairi M.A., Dammak M., Lyberis A., Gredin P., Mortier M.* Spectra and Energy Levels of Yb<sup>3+</sup> Ions in CaF<sub>2</sub> Transparent Ceramics // J. Alloys Compd. 2014. V. 584. P. 261–268.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.057>
  101. *Фёдоров П.П., Ашуров М.Х., Бобоярова Ш.Г., Бойбобева С., Нуритдинов И., Гарибин Е.А., Кузнецов С.В., Смирнов А.Н.* Спектрально-люминесцентные характеристики монокристаллов и нанокерамик на основе BaF<sub>2</sub>, легированного CeF<sub>3</sub> // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 2. С. 252–256.
  102. *Li J., Chen X., Tang L., Li Y., Wu Y.* Fabrication and Properties of Transparent Nd-Doped BaF<sub>2</sub> Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102. № 1. P. 178–184.  
<https://doi.org/10.1111/jace.15915>
  103. *Yi G., Li W., Song J., Mei B., Zhou Z., Su L.* Structural, Spectroscopic and Thermal Properties of Hot-Pressed Nd:(Ca<sub>0.94</sub>Gd<sub>0.06</sub>)F<sub>2.06</sub> Transparent Ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. № 9. P. 3240–3245.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.03.016>
  104. *Zhou Z., Li W., Song J., Yi G., Mei B., Su L.* Synthesis and Characterization of Nd<sup>3+</sup> Doped SrF<sub>2</sub> Nanoparticles Prepared by Precipitation method // Ceram. Int. 2017. V. 44. № 4. P. 4344–4350.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.028>
  105. *Zhou Z., Mei B., Song J., Li W., Yang Y., Yi G.* Effects of Sr<sup>2+</sup> Content on Microstructure and Spectroscopic Properties of Nd<sup>3+</sup> Doped Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>F<sub>2</sub> Transparent Ceramics // J. Alloys Compd. 2019. V. 811. 152046.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152046>
  106. *Liu Z., Jia M., Yi G., Mei B., Jing Q., Liu P.* Fabrication and Microstructure Characterizations of Transparent Er:CaF<sub>2</sub> Composite Ceramic // J. Am. Ceram. Soc. 219. V. 102. № 1. P. 285–293.  
<https://doi.org/10.1111/jace.15902>
  107. *Liu J., Song J., Mei B., Li W., Wang S.* Fabrication and Mid-Infrared Property of Er:CaF<sub>2</sub> Transparent Ceramics // Mater. Res. Bull. 2018. V. 111. P. 158–164.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.11.010>
  108. *Liu Z., Gao Q., Chang F., Jia M., Wei M., Yi G., Liu P., Jing Q.* Influence of Preparing Conditions on the Hot-pressed Sintering of Transparent Polycrystalline Fluorite Ceramics // J. Appl. Ceram. Techhol. 2019. V. 16. № 6. P. 2441–2448.  
<https://doi.org/10.1111/ijac.13296>
  109. *Yi G., Mei B., Li W., Song J., Liu Z., Zhou Z., Su L.* Synthesis and Luminescence Characterization of Pr<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup> Co-doped SrF<sub>2</sub> Transparent Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2020. V. 103. № 1. P. 279–286.  
<https://doi.org/10.1111/jace.16728>
  110. *Li D., Zheng D., Shi J.* Fluorescence and Judd-Ofelt Analysis of Er<sup>3+</sup> Doped CaF<sub>2</sub> Transparent Ceramic // Adv. Mater. Res. 2014. V. 875–877. P. 23–27.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.875-877.23>
  111. *Yuan D., Li W., Mei B., Song J.* Synthesis and Characterization of Nd<sup>3+</sup>-Doped CaF<sub>2</sub> Nanoparticles // J. Nanosci. Nanotechnol. 2015. V. 15. № 12. P. 9741–9745.  
<https://doi.org/10.1166/jnn.2015.10345>
  112. *Zhou Z., Li W., Song J., Mei B., Yi G., Yang Y.* Application of Judd-Ofelt Theory in Analyzing Nd<sup>3+</sup> Doped SrF<sub>2</sub> and CaF<sub>2</sub> Transparent Ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. № 7. P. 2446–2452.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.02.033>
  113. *Zhu T., Mei B., Li W., Yang Y., Song J.* Fabrication, Microstructure and Spectral Properties of Nd:SrF<sub>2</sub> Transparent Ceramics with Different Concentration of La<sup>3+</sup> Ions // Opt. Mater. 2019. V. 89. P. 598–603.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.01.024>
  114. *Lan Y., Mei B., Li W., Xiong F., Song J.* Preparation and Scintillation Properties of Eu<sup>2+</sup>:CaF<sub>2</sub> Scintillation Ceramics // J. Lumin. 2019. V. 208. P. 183–187.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.047>
  115. *Yang Y., Li W., Mei B., Song J., Yi G., Zhou Z., Liu J.* Synthesis and Enhanced Upconversion Luminescence upon Two-wavelength Excitation of Er<sup>3+</sup>:CaF<sub>2</sub> Transparent Ceramics // J. Lumin. 2019. V. 213. P. 504–509.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.05.010>
  116. *Родный П.А., Ханин В.М., Волошиновский А.С., Стриганюк Г.Б., Гарибин Е.А., Гусев П.Е., Крутов М.А., Демиденко А.А.* Оптические и люминесцентные характеристики BaF<sub>2</sub> и BaF<sub>2</sub>:Tm в ВУФ и УФ областях спектра // Оптика и спектроскопия. 2014. Т. 117. № 3. С. 406–409.
  117. *Li W., Huang H., Mei B., Wang C., Liu J., Wang S., Jiang D., Su L.* Fabrication, Microstructure and Laser Performance of Yb<sup>3+</sup> Doped CaF<sub>2</sub>-YF<sub>3</sub> Transparent Ceramics // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 11 (B). P. 19530–19536.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.003>
  118. *Gao Y., Mei B., Li W., Zhou Z., Liu Z.* Effect of Yb<sup>3+</sup> Concentration on Microstructure and Optical Properties of Yb: SrF<sub>2</sub> Transparent Ceramics // Opt. Mater. 2020. V. 105. 109869.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109869>
  119. *Wan Z., Li W., Mei B., Liu Z., Yang Y.* Fabrication and Spectral Properties of Ho-Doped Calcium Fluoride Transparent Ceramics // J. Lumin. 2020. V. 223. 117188.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117188>
  120. *Wang C., Hao Q., Li W., Huang H., Wang S., Jiang D., Liu J., Mei B., Su L.* 575-fs Passively Mode-Locked Yb:CaF<sub>2</sub> Ceramic Laser // Chin. Phys. B. 2020. V. 29. № 7. 074205.  
<https://doi.org/10.1088/1674-1056/ab8ac5>
  121. *Kitajima S., Yamakado K., Shirakawa A., Ueda K., Ezura Y., Ishizawa H.* Yb<sup>3+</sup>-Doped CaF<sub>2</sub>-LaF<sub>3</sub> Ceramics Laser // Opt. Lett. 2017. V. 42. № 9. P. 1724–



1727.  
<https://doi.org/10.1364/OL.42.001724>
122. *Aubry P., Bensalah A., Gredin P., Patriarche G., Vivien D., Mortier M.* Synthesis and Optical Characterizations of Yb-Doped CaF<sub>2</sub> Ceramics // *Opt. Mater.* 2009. V. 31. № 5. P. 750–753.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.03.022>
123. *Samuel P., Ishizawa H., Ezura Y., Ueda K.I., Babu S.M.* Spectroscopic Analysis of Eu Doped Transparent CaF<sub>2</sub> Ceramics at Different Concentration // *Opt. Mater.* 2011. V. 33. № 5. P. 735–737.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.10.044>
124. *Chen H., Ikesue A., Noto H., Uehara H., Hishinuma Y., Muroga T., Yashuhara R.* Nd<sup>3+</sup>-Activated CaF<sub>2</sub> Ceramic Lasers // *Opt. Lett.* 2019. V. 44. № 13. P. 3378–3381.  
<https://doi.org/10.1364/OL.44.003378>
125. *Chen S., Wu Y.* Influence of Temperature on the Spark Plasma Sintering of Calcium Fluoride Ceramics // *J. Mater. Res.* 2014. V. 29. № 19. P. 2297–2302.  
<https://doi.org/10.1557/jmr.2014.222>
126. *Li W., Mei B., Song J., Zhu W., Yi G.* Yb<sup>3+</sup> Doped CaF<sub>2</sub> Transparent Ceramics by Spark Plasma Sintering // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 660. P. 370–374.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.104>
127. *Wang P., Yang M., Zhang S., Tu R., Goto T., Zhang L.* Suppression of Carbon Contamination in SPSed CaF<sub>2</sub> Transparent Ceramics by Mo Foil // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. № 13. P. 4103–4107.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.04.070>
128. *Kato T., Okada G., Fukuda K., Yanagida T.* Development of BaF<sub>2</sub> Transparent Ceramics and Evaluation of the Scintillation Properties // *Radiat. Meas.* 2017. V. 106. P. 140–145.  
<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2017.03.032>
129. *Nakamura F., Kato T., Okada G., Kawaguchi N., Fukuda K., Yanagida T.* Scintillation and Dosimeter Properties of CaF<sub>2</sub> Transparent Ceramics Doped with Nd<sup>3+</sup> Produced by SPS // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. № 15. P. 4919–4924.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.06.010>
130. *Nakamura F., Kato T., Okada G., Kawaguchi N., Fukuda K., Yanagida T.* Scintillation and Storage Luminescence Properties of MgF<sub>2</sub> Transparent Ceramics Doped with Ce<sup>3+</sup> // *Opt. Mater.* 2017. V. 72. P. 470–475.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.06.043>
131. *Nakamura F., Kato T., Okada G., Kawaguchi N., Fukuda K., Yanagida T.* Scintillation and TSL Properties of MgF<sub>2</sub> Transparent Ceramics Doped with Eu<sup>2+</sup> Synthesized by Spark Plasma Sintering // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 726. P. 67–73.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.320>
132. *Nakamura F., Kato T., Okada G., Kawaguchi N., Fukuda K., Yanagida T.* Scintillation, TSL and RPL Properties of MgF<sub>2</sub> Transparent Ceramic and Single Crystal // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 9. P. 7211–7215.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.009>
133. *Nakamura F., Kato T., Okada G., Kawano N., Kawaguchi N., Fukuda K., Yanagida T.* Scintillation, Dosimeter and Optical Properties of MgF<sub>2</sub> Transparent Ceramics Doped with Gd<sup>3+</sup> // *Mater. Res. Bull.* 2018. V. 98. P. 83–88.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.09.058>
134. *Nakamura F., Kato T., Okada G., Kawaguchi N., Fukuda K., Yanagida T.* Scintillation and Dosimeter Properties of CaF<sub>2</sub> Translucent Ceramic Produced by SPS // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. № 4. P. 1707–1711.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.11.016>
135. *Nakamura F., Kato T., Okada G., Kawaguchi N., Fukuda K., Yanagida T.* Scintillation and Dosimeter Properties of CaF<sub>2</sub> Transparent Ceramic Doped with Eu<sup>2+</sup> // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 1 (A). P. 604–609.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.201>
136. *Kawano N., Nakauchi D., Fukuda K., Okada G., Kawaguchi N., Yanagida T.* Comparative Study of Scintillation and Dosimetric Properties between Tm-doped CaF<sub>2</sub> Translucent Ceramic and Single Crystal // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2018. V. 57. № 10. 102401.  
<https://doi.org/10.7567/JJAP.57.102401>
137. *Okada G., Nakamura F., Kawano N., Kawaguchi N., Kasap S., Yanagida T.* Radiation-Induced Luminescence Centres in Sm:MgF<sub>2</sub> Ceramics // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B.* 2018. V. 435. P. 268–272.  
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.01.032>
138. *Kato T., Kawano N., Okada G., Kawaguchi N., Fukuda K., Yanagida T.* Scintillation Properties of SrF<sub>2</sub> Translucent Ceramics and Crystal // *Optik.* 2018. V. 168. P. 956–962.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.04.082>
139. *Kawano N., Nakauchi D., Nakamura F., Yanagida T.* Scintillation and Dosimetric Properties of Dy-Doped CaF<sub>2</sub> Translucent Ceramic and Single Crystal // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2020. V. 128. № 2. P. 57–61.  
<https://doi.org/10.2109/jcersj2.19147>
140. *Kato T., Nakauchi D., Kawaguchi N., Yanagida T.* Radio-photoluminescence Phenomenon in Non-Doped CaF<sub>2</sub> Ceramic // *Mater. Lett.* 2020. V. 270. 127688.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127688>
141. *Sarthou J., Aballea P., Patriarche G., Serier-Brault H., Sugauma A., Gredin P., Mortier M.* Wet-Route Synthesis and Characterization of Yb:CaF<sub>2</sub> Optical Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2016. V. 99. № 6. P. 1992–2000.  
<https://doi.org/10.1111/jace.14216>
142. *Luo J., Sahi S., Groza M., Wang Z., Ma L., Chen W., Burger A., Kenarangui R., Sham T.-K., Selim F.A.* Luminescence and Scintillation Properties of BaF<sub>2</sub>-Ce Transparent Ceramic // *Opt. Mater.* 2016. V. 58. P. 353–356.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.05.059>
143. *Luo J., Ye L., Xu J.* Preparation and Properties of Ce<sup>3+</sup>:BaF<sub>2</sub> Transparent Ceramics by Vacuum Sintering // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2016. V. 16. № 4. P. 3985–3989.  
<https://doi.org/10.1166/jnn.2016.11873>
144. *Shirakawa A., Nakao H., Higashi Y., Ueda K., Ezura Y., Ishizawa H.* Yb<sup>3+</sup>-Doped CaF<sub>2</sub>-LaF<sub>3</sub> Ceramic Laser // *Advanced Solid-State Lasers Congr. Paris*, 2013. P. JTh5A.7.  
<https://doi.org/10.1364/ASSL.2013.JTh5A.7>
145. *Druon F., Aballea P., Sugauma A., Gredin P., Georges P., Mortier M.* Diode-Pumped Laser Demonstration with

- Yb:CaF<sub>2</sub> Nanopowder-Based Ceramics // Advanced Solid State Lasers, Shanghai2014. P. AM4A.2. <https://doi.org/10.1364/ASSL.2014.AM4A.2>
146. Zhang C., Zhang L. Effects of Na<sup>+</sup> on Spectral Properties of Er<sup>3+</sup>: CaF<sub>2</sub> Transparent Ceramic // Key Eng. Mater. 2012. V. 531–532. P. 307–311. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.531-532.307>
  147. Басиев Т.Т., Воронов В.В., Конюшкин В.А., Кузнецов С.В., Лаврищев С.В., Осико В.В., Федоров П.П., Анкудинов А.Б., Алымов М.И. Оптическая керамика LiF // Докл. РАН. 2007. Т. 417. № 5. С. 631–634. <https://doi.org/10.1134/S1028335807120099>
  148. Бойко Б.Г., Гарбер Р.И., Косевич А.М. Обратимая пластичность кристаллов. М.: Наука, 1991.
  149. Reppich B. Inhomogeneous Dislocation Distributions and the Formation of Dislocation Cell Structure // J. Mater. Sci. 1971. V. 6. P. 267–269. <https://doi.org/10.1007/BF00550025>
  150. Reppich B., Streb G. Steady State Deformation and Dislocation Structure of Pure and Mg-Doped LiF Single Crystals. I. Analysis of Steady State Deformation // Phys. Status. Solidi. A. 1973. V. 15. № 1. P. 77–85. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210150108>
  151. Streb G., Reppich B. Steady State Deformation and Dislocation Structure of Pure and Mg-Doped LiF Single Crystals. II. Etch Pit Studies of Dislocation Structure // Phys. Status. Solidi. A. 1973. V. 16. № 2. P. 493–505. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210160219>
  152. Sherry W.M., Van der Sande J.B. Microstructural Characterization of Calcium Fluoride Single Crystals Deformed in Steady State // J. Mater. Sci. 1981. V. 16. P. 1477–1489. <https://doi.org/10.1007/BF00553961>
  153. Kuznetsov S.V., Fedorov P.P. Morphological Stability of Solid-Liquid Interface During Melt Crystallization of M<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> Solid Solutions // Inorg. Mater. 2008. V. 44. № 13. P. 1434–1458. <https://doi.org/10.1134/S0020168508130037>
  154. 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. Wiley, 2005. P. 339–356.
  155. Конюшкин В.А., Накладов А.Н., Конюшкин Д.В., Дорошенко М.Е., Осико В.В., Карасик А.Я. Керамические планарные волноводные структуры для усилителей и лазеров // Квант. электроника. 2013. Т. 43. № 1. С. 60–62.
  156. Haroun N.A., Abdel-Aziz M.S., Orabi G.I. Effect of Additives on Sintering of CaF<sub>2</sub> // J. Am. Ceram. Soc. 1971. V. 54. № 12. P. 640. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1971.tb16024.x>
  157. Zhi G., Mei B., Zhou W., Song J., Li W., Zhang Y. Effects of Sintering Additives on Preparation of CaF<sub>2</sub> Transparent Ceramics // J. Wuhan Univ. Technol.-Mater. Sci. Ed. 2011. V. 26. P. 1179–1183.
  158. Li W., Sun Y., Kou H., Chen M., Shi Y., Feng X., Pan Y., Guo J. Preparation of Cerium Fluoride Suspensions for Grain-orientation by a Strong Magnetic Field Assisted Slip-Casting Process // Ceram. Int. 2014. V. 40. № 7 (B). P. 10317–10322. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.03.003>
  159. Li W., Kou H., Chen M., Shi Y., Feng X., Pan Y., Gou J. Fabrication and Characterization of Grain-Oriented Cerium Fluoride Ceramics from a Slip-Casting Process in a Magnetic Field // J. Mater. Sci. 2014. V. 49. P. 5030–5034. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8207-2>
  160. Shcheulin A.S., Angervaks A.E., Semenova T.S., Koryakina L.F., Petrova M.A., Fedorov P.P., Reiterov V.M., Garibin E.A., Ryskin A.I. Additive Colouring of CaF<sub>2</sub>:Yb Crystals: Determination of Yb<sup>2+</sup> Concentration in CaF<sub>2</sub>:Yb Crystals and Ceramics // Appl. Phys. B. 2013. V. 111. P. 551–557. <https://doi.org/10.1007/s00340-013-5372-y>
  161. Азаров В.В., Скоробогатов Б.С. Восстановление редкоземельных ионов в LaF<sub>3</sub> монокристаллах // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1968. Т. 4. № 10. С. 1792–1793.
  162. Kaczmarek S.M., Tsuboi T., Ito M., Boulon G., Leniec G. Optical Study of Yb<sup>3+</sup>/Yb<sup>2+</sup> Conversion in CaF<sub>2</sub> Crystals // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. V. 17. № 25. P. 3771–3786. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/25/005>
  163. Angervaks A.E., Shcheulin A.S., Ryskin A.I., Garibin E.A., Krutov M.A., Gusev P.E., Demidenko A.A., Kuznetsov S.V., Chernova E.V., Fedorov P.P. Di- and Trivalent Ytterbium Distributions Along a Melt-Grown CaF<sub>2</sub> Crystal // Inorg. Mater. 2014. V. 50. № 7. P. 733–737. <https://doi.org/10.1134/S0020168514070024>
  164. Fedorov P.P., Osiko V.V., Basiev T.T., Orlovskii Yu.V., Dykel'skii K.V., Mironov I.A., Demidenko V.A., Smirnov A.N. Optical Fluoride and Oxysulphide Ceramics: Preparation and Characterization // Developments in Ceramic Materials Research. NOVA Science, 2007. P. 53–95.
  165. Федоров П.П., Кузнецов С.В., Маякова М.Н., Воронов В.В., Ермаков Р.П., Баранчиков А.Е., Осико В.В. Синтез бинарных фторидов методом соосаждения из водных растворов // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 10. С. 1604–1610.
  166. Кузнецов С.В., Фёдоров П.П., Воронов В.В., Самарина К.С., Ермаков Р.П., Осико В.В. Синтез порошков Ba<sub>4</sub>R<sub>3</sub>F<sub>17</sub> (R – редкоземельные элементы) и прозрачных компактов на их основе // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 4. С. 536–545.
  167. Nizamutdinov A.S., Kuznetsov S.V., Madirov E.I., Voronov V.V., Khadiev A.R., Yaprntsev A.D., Ivanov V.K., Semashko V.V., Fedorov P.P. Down-conversion Luminescence of Yb<sup>3+</sup> in Novel Ba<sub>4</sub>Y<sub>3</sub>F<sub>17</sub>:Yb:Ce Solid Solution by Excitation of Ce<sup>3+</sup> in UV Spectral Range // Opt. Mater. 2020. V. 108. 110185. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110185>
  168. Fedorov P.P., Mayakova M.N., Kuznetsov S.V., Voronov V.V., Ermakov R.P., Samarina K.S., Popov A.I., Osiko V.V. Co-Precipitation of Yttrium and Barium Fluorides from Aqueous Solutions // Mater. Res. Bull. 2012. V. 47. № 7. P. 1794–1799. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.03.027>
  169. Karbowski M., Cichos J. Does BaYF<sub>5</sub> Nanocrystals Exist? – The BaF<sub>2</sub>-YF<sub>3</sub> Solid Solution Revisited Using Photoluminescence Spectroscopy // J. Alloys

- Compd. 2016. V. 673. P. 258–264.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.255>
170. *Лугинина А.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Маякова М.Н., Воронов В.В., Баранчиков А.Е.* Особенности синтеза гидрофторида и фторида бария из нитратных растворов // Наносистемы: физика, химия, математика. 2012. Т. 3. № 5. С. 125–137.
  171. *Luginina A.A., Baranchikov A.E., Popov A.I., Fedorov P.P.* Preparation of Barium Monohydrofluoride  $BaF_2 \cdot HF$  from Nitrate Aqueous Solutions // Mater. Res. Bull. 2014. V. 49. № 1. P. 199–205.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.08.074>
  172. *Rozhnova Yu.A., Kuznetsov S.V., Luginina A.A., Voronov V.V., Ryabova A.V., Pominova D.V., Ermakov R.P., Usachev V.A., Kononenko N.E., Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Fedorov P.P.* New  $Sr_{1-x-y}R_x(NH_4)_yF_{2+x-y}$  ( $R = Yb, Er$ ) Solid Solution as Precursor for High Efficiency Up-conversion Luminophor and Optical Ceramics on the Base of Strontium Fluoride // Mater. Chem. Phys. 2016. V. 172. P. 150–157.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.01.055>
  173. *Федоров П.П., Маякова М.Н., Кузнецов С.В., Маслов В.А., Сорокин Н.И., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Пыntenков А.А., Усламина М.А., Нищев К.Н.* Фазовая диаграмма системы  $NaF-CaF_2$  и электропроводность твердого раствора на основе  $CaF_2$  // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 11. С. 1529–1536.
  174. *Fedorov P.P., Mayakova M.N., Maslov V.A., Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Pynenkov A.A., Uslamina M.A., Nishchev K.N.* The Solubility of Sodium and Potassium Fluorides in the Strontium Fluoride // Nanosyst.: Phys., Chem., Math. 2017. V. 8. № 6. P. 830–834.
  175. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. Part 1. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, 2000. P. 521.
  176. *Федоров П.П., Раппо А.В.* Фазовая диаграмма системы  $NaF-CaF_2-YbF_3$  // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 7. С. 1210–1213.
  177. *Александров А.А., Маякова М.Н., Воронов В.В., Поминова Д.В., Кузнецов С.В., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Лысакова Е.И., Федоров П.П.* Синтез апконверсионных люминофоров на основе фторида кальция // Конденс. среды и межфазные границы. 2020. Т. 22. № 1. С. 3–10.
  178. *Родный П.А., Гаин С.Д., Миронов И.А., Гарибин Е.А., Демиденко А.А., Селиверстов Д.М., Гусев Ю.И., Федоров П.П., Кузнецов С.В.* Спектрально-кинетические характеристики кристаллов и нанокерамик на основе  $BaF_2$  и  $BaF_2:Ce$  // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. № 9. С. 1780–1784.
  179. *Федоров П.П., Кузнецов С.В., Смирнов А.Н., Гарибин Е.А., Гусев П.Е., Крутов М.А., Черненко К.А., Ханин В.М.* Микроструктура и сцинтилляционные характеристики керамики  $BaF_2$  // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 7. С. 794–800.
  180. *Batygov S.Kh., Mayakova M.N., Kuznetsov S.V., Fedorov P.P.* X-Ray Luminescence of  $BaF_2:Ce^{3+}$  Powders // Nanosyst.: Phys., Chem. Math. 2014. V. 5. № 6. P. 752–756.
  181. *Fedorov P.P., Alexandrov A.A.* Synthesis of Inorganic Fluorides in Molten Salt Fluxes and Ionic Liquid Mediums // J. Fluor. Chem. 2019. V. 227.  
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.109374>
  182. *Синюкова И.А., Степанов И.В.* Синтез особо чистых солей фтористого кальция и фтористого бария для выращивания оптических монокристаллов // Рост кристаллов. Т. 2. М.: Наука, 1959. С. 115–119.
  183. *Маслов В.А., Федоров П.П., Воронов В.В., Щербачков В.В., Чернова Е.В., Осико В.В.* Фторидные микропорошки для лазерной керамики // Перспективные материалы. 2011. № 4. С. 25–31.
  184. *Куприянова А.К., Васильев В.К., Бацанова Л.Р.* Изучение взаимодействия между нитратами редкоземельных элементов с фторидами калия и аммония в расплавах // Изв. СО АН СССР. Химия. 1968. Вып. 1. № 2. С. 45–49.
  185. *Fedorov P., Mayakova M., Alexandrov A., Voronov V., Kuznetsov S., Baranchikov A., Ivanov V.* The Melt of Sodium Nitrate as a Medium for the Synthesis of Fluorides // Inorganics. 2018. V. 6. 38. P. 17.  
<https://doi.org/10.3390/inorganics6020038>
  186. *Liu J., Liu P., Wang J., Xu X., Li D., Zhang J., Nie X.* Fabrication and Sintering Behavior of Er:SrF<sub>2</sub> Transparent Ceramics Using Chemically Derived Powder // Materials. 2018. V. 11. № 4. 475.  
<https://doi.org/10.3390/ma11040475>
  187. *Aballea P., Sukanuma A., Druon F., Hostalrich J., Georges P., Gredin P., Mortier M.* Laser Performance of Diode-pumped Yb:CaF<sub>2</sub> Optical Ceramics Synthesized Using an Energy-Efficient Process // Optica. 2015. V. 2. № 4. P. 288–291.  
<https://doi.org/10.1364/OPTICA.2.000288>
  188. *Федоров П.П., Рожнова Ю.А., Лугинина А.А., Кузнецов С.В., Чернова Е.В., Осико В.В.* Способ получения порошка фторида стронция, активированного фторидом неодима, для лазерной керамики: Патент RU 2574264 (30.12.2015).
  189. *Singh S.G., Sen S., Patra G.D., Gadkari S.C.* Luminescence Properties of CaF<sub>2</sub>:Mn Optically Transparent Ceramic // J. Lumin. 2015. V. 166. P. 222–226.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.05.014>
  190. *Ghosh M., Sen S., Pitale S.S., Goutam U.K., Shinde S., Patra G.D., Gadkari S.C.* Growth and Optical Properties of Partially Transparent Eu Doped CaF<sub>2</sub> Ceramic // AIP Conf. Proc. 2014. V. 1591 P. 592–594.  
<https://doi.org/10.1063/1.4872685>
  191. *Лугинина А.А., Федоров П.П., Баранчиков А.Е., Осико В.В., Гарибин Е.А.* Способ получения порошка фторида бария, активированного фторидом церия, для сцинтилляционной керамики: Патент № RU 2545304. Опубликовано: 10.01.2015. Бюлл. № 1. Приоритет от 27.06.2013.
  192. *Зверев В.А., Кривопустова Е.В., Точилина Т.В.* Оптические материалы. Ч. 2. Уч. пособие для конструкторов оптических систем и приборов. СПб: СПб НИУ ИТМО, 2013. С. 248.
  193. *Lin W.-Y., Hon M.-H.* Effect of Grain Growth on Hot-pressed Optical Magnesium Fluoride Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 1988. V. 71. № 3. P. 136–137.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb05034.x>
  194. *Зверев Н.Д., Литвиненко Ю.Г., Перунина Л.М., Семиноженко В.П.* Механическая прочность опти-

- ческой керамики из фторида магния при статических нагрузках // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1990. Т. 26. № 12. С. 2670–2672.
195. Maslov V.P., Sarsembaeva A.Z., Sizov F.F. Ellipsometric Control of Quality of Polished MgF<sub>2</sub> Optical Ceramics. *Semiconductor Physics // Quantum Electron. Optoelectron.* 2004. V. 7. № 2. P. 199–201.
  196. Каплунов И.А., Роголин В.Е., Ценина И.С. О фундаментальном поглощении фторидов кальция, магния, лития в области 8–12 мкм // Оптика и спектроскопия. 2014. Т. 117. № 4. С. 590–592.
  197. Икрами Д.Д., Ольховая Л.А., Лугинина А.А. Синтез фторида магния для оптической керамики // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1977. Т. 13. № 7. С. 1238–1241.
  198. Hieu N.T., Do V.T., Thai N.D., Long T.D., Minh P.V. Enhancing the Quality of the Characteristic Transmittance Curve in the Infrared Region of Range 2.5–7 μm of the Optical Magnesium Fluoride (MgF<sub>2</sub>) Ceramic Using the Hot-Pressing Technique in a Vacuum Environment // *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2020. V. 2020. 7258431. <https://doi.org/10.1155/2020/7258431>
  199. Басиев Т.Т., Осико В.В., Конюшкин В.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Дорошенко М.Е. Керамический лазерный микроструктурированный материал с двойниковой наноструктурой и способ его изготовления: Патент RU2358045 (10.06.2009).
  200. Палашов О.В., Хазанов Е.А., Мухин И.Б., Смирнов А.Н., Миронов И.А., Дукельский К.В., Гарибин Е.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Осико В.В., Басиев Т.Т., Гайнутдинов Р.В. Измерение оптического поглощения образцов нанокерамики CaF<sub>2</sub> // *Квант. электроника.* 2009. Т. 39. № 10. С. 943–947.
  201. Палашов О.В., Хазанов Е.А., Мухин И.Б., Миронов И.А., Смирнов А.Н., Дукельский К.В., Федоров П.П., Осико В.В., Басиев Т.Т. Сравнение оптических характеристик монокристалла и оптической керамики CaF<sub>2</sub> // *Квант. электроника.* 2007. Т. 37. № 1. С. 27–28.
  202. Шеулин А.С., Рыскин А.И., Ангервакс А.Е., Федоров П.П., Осико В.В., Демиденко А.А., Гарибин Е.А., Смирнов А.Н., Дукельский К.В., Миронов И.А. Аддитивное окрашивание оптической керамики CaF<sub>2</sub> // *Оптика и спектроскопия.* 2011. Т. 110. № 4. С. 645–650.
  203. Basiev T.T., Doroshenko M.E., Fedorov P.P., Konyushkin V.A., Kouznetsov S.V., Voronov V.V., Osiko V.V. Preparation and Laser Oscillation of Optical Ceramics Based on LiF:F<sub>2</sub><sup>-</sup> Color Center Crystals and CaF<sub>2</sub>–SrF<sub>2</sub>–YbF<sub>3</sub> Crystals // *Advanced Solid-State Photonics.* Nara. 2008. MC 14.
  204. Basiev T.T., Doroshenko M.E., Fedorov P.P., Konyushkin V.A., Kouznetsov S.V., Nakladov A.N., Osiko V.V. Abstracts, 5th Laser Ceramics Symp.: Int. Symp. on Transparent Ceramics for Photonic Applications, Bilbao, 2009.
  205. Doroshenko M.E., Basiev T.T., Konyushkin V.A., Osiko V.V., Jelinkova H., Sulc J. 15th Int. Conf. Laser Optics. St. Petersburg, 2012. P. FrR1-42.
  206. Sulc J., Nemes M., Doroshenko M., Jelinkova H., Basiev T.T., Konyushkin V.A., Osiko V.V. 5th EP-SQEOD Europhoton Conf. on Solid-State, Fibre, and Waveguide Coherent Light Sources. Stockholm, 2012. WeP.12, 38.
  207. Sulc J., Nemes M., Svejkar R., Jelinkova H., Doroshenko M.E., Fedorov P.P., Osik V.V. Diode-pumped Er:CaF<sub>2</sub> Ceramic 2.7 μm Tunable Laser // *Opt. Lett.* 2013. V. 38. № 17. P. 3406–3409. <https://doi.org/10.1364/OL.38.003406>
  208. Ryabochkina P.A., Lyapin A.A., Osiko V.V., Fedorov P.P., Ushakov S.N., Kruglova M.V., Sakharov N.V., Garibin E.A., Gusev P.E., Krutov M.A. Structural, Spectral-Luminescent, and Lasing Properties of Nanostructured Tm:CaF<sub>2</sub> Ceramics // *Quantum Electron.* 2012. V. 42. № 9. P. 853–857. <https://doi.org/10.1070/QE2012v042n09ABEH014919>
  209. Alimov O.K., Basiev T.T., Doroshenko M.E., Fedorov P.P., Konyushkin V.A., Kouznetsov S.V., Nakladov A.N., Osiko V.V., Shlyakhova O.V. 15th Int. Conf. on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter. Lyon. 2008. P. 147.
  210. Sulc J., Doroshenko M.E., Jelinkova H., Basiev T.T., Konyushkin V.A., Osiko V.V. Tunability of Laser Based on Yb-Doped Hot-Pressed CaF<sub>2</sub> Ceramics // *SPIE Photonics Europe, Brussels,* 2012. V. 8433. P. 84331P.
  211. Basiev T.T., Konyushkin V.A., Konyushkin D.V., Doroshenko M.E., Huber G., Reichert F., Hansen N.-O., Fechner M. First Ceramic Laser in the Visible Spectral Range // *Opt. Mater. Express.* 2011. V. 1. № 8. P. 1511–1514. <https://doi.org/10.1364/OME.1.001511>
  212. Basiev T.T., Doroshenko M.E., Konyushkin V.A., Osiko V.V. SrF<sub>2</sub>:Nd<sup>3+</sup> Laser Fluoride Ceramics // *Opt. Lett.* 2010. V. 35. № 23. P. 4009–4011. <https://doi.org/10.1364/OL.35.004009>
  213. Sulc J., Nemes M., Doroshenko M., Jelinkova H., Basiev T.T., Konyushkin V.A., Osiko V.V. 5th EP-SQEOD Europhoton Conference on Solid-State, Fibre, and Waveguide Coherent Light Sources. Stockholm, 2012. WeP.20, 38.
  214. Lyapin A.A., Ryabochkina P.A., Ushakov S.N., Fedorov P.P. Visualiser of Two-micron Laser Radiation Based on Ho:CaF<sub>2</sub> Crystals // *Quantum Electron.* 2014. V. 44. № 6. P. 602–605. <https://doi.org/10.1070/QE2014v044n06ABEH015423>
  215. Sulc J., Nemes M., Jelinková H., Doroshenko M.E., Fedorov P.P., Osiko V.V. Diode-Pumped Tunable Lasers Based on Tm:CaF<sub>2</sub> and Tm:Ho:CaF<sub>2</sub> Ceramics // *Proc. SPIE (Solid State Lasers XXIII: Technology and Devices)* San Francisco. 2014. V. 8959. P. 895925.
  216. Doroshenko M.E., Papashvili A.G., Martynova K.A., Konyushkin V.A., Nakladov A.N., Osiko V.V. Spectroscopic Properties of Long-Lifetime Tm<sup>3+</sup> Optical Centers in Ca–Sr–Ba Fluorides in the Form of Single Crystals and Ceramics at the <sup>1</sup>G<sub>4</sub>–<sup>3</sup>H<sub>5</sub> Magnetic Dipole Allowed Transition // *Laser Phys. Lett.* 2016. V. 14. № 2. 025701. <https://doi.org/10.1088/1612-202X/aa4fcc>
  217. Попов П.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Конюшкин В.А., Осико В.В., Басиев Т.Т. Теплопроводность монокристаллов твердого раствора Ca<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> // *Докл. РАН.* 2008. Т. 419. № 5. С. 615–617.

218. Попов П.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Ко-нюшкин В.А., Осико В.В., Басиев Т.Т. Теплопроводность монокристаллов твердого раствора  $Ba_{1-x}Yb_xF_{2+x}$  // Докл. АН. 2008. Т. 421. № 2. С. 183–185.
219. Попов П.А., Федоров П.П., Ко-нюшкин В.А., Накладов А.Н., Кузнецов С.В., Осико В.В., Басиев Т.Т. Теплопроводность монокристаллов твердого раствора  $Sr_{1-x}Yb_xF_{2+x}$  // Докл. АН. 2008. Т. 421. № 5. С. 614–616.
220. Warf J.C., Cline W.C., Tevebaugh R.D. Pyrohydrolysis in Determination of Fluoride and Other Halides // Anal. Chem. 1954. V. 26. № 2. P. 342–346. <https://doi.org/10.1021/ac60086a019>
221. Banks C.V., Burke K.E., O'Laughlin J.W. The Determination of Fluorine in Rare-Earth Fluorides by High Temperature Hydrolysis // Anal. Chim. Acta. 1958. V. 19. P. 230–243. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)88149-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)88149-0)
222. Gorbulev V.A., Fedorov P.P., Sobolev B.P. Interaction of Oxyfluorides of Rare Earth Elements with Fluorides Having the Fluorite Structure // J. Less-Common Met. 1980. V. 76. № 1/2. P. 55–62. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90009-0](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90009-0)
223. Батыгов С.Х., Болясникова Л.С., Гарибин Е.А., Демиденко В.А., Дорошенко М.Е., Дукельский К.В., Лугинина А.А., Миронов И.А., Осико В.В., Федоров П.П. Сцинтилляционная керамика  $BaF_2:Ce^{3+}$  // Докл. РАН. 2008. Т. 422. № 2. С. 323–325.
224. Olkhovaya L.A., Fedorov P.P., Ikrani D.D., Sobolev B.P. Phase Diagrams of  $MgF_2 - (Y,Ln)F_3$  Systems // J. Therm. Anal. 1979. V. 15. P. 355–360. <https://doi.org/10.1007/BF01903660>
225. Lisitsyn V.M., Musakhanov D.A., Vaganov V.A., Tutlegenova A.T., Golkovskii M.G., Lisitsyna L.A., Dauletbekova A.K., Karipbayev Z.T.  $MgF_2$ -Based Luminescing Ceramics // Russ. Phys. J. 2019. V. 61. № 10. P. 1908–1919. <https://doi.org/10.1007/s11182-019-01617-y>
226. Икрами Д.Д., Федоров П.П., Лугинина А.А., Ольховая Л.А. Системы  $MgF_2-MnF_2$ ,  $CaF_2-MnF_2$ ,  $SrF_2-MnF_2$  // Журн. неорганической химии. 1985. Т. 30. № 5. С. 1261–1265.
227. Батенков О.И., Юревич В.И., Гарибин Е.А., Рейте-ров В.М., Гусев П.Е., Крутов М.А., Федоров П.П., Вещиков А.С. Изучение отклика сцинтилляционного детектора на основе  $BaF_2$  кристаллов и нанокерамик // Письма в журнал Физика элементарных частиц и атомного ядра (Письма в ЭЧАЯ). 2016. Т. 13. № 1. С. 168–179.
228. Shahbazi H., Tataei M., Enayati M.H., Shafeiey A., Malekabi M.A. Structure-Transmittance Relationship in Transparent Ceramics // J. Alloys Compd. 2019. V. 785. P. 260–285. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.124>
229. Kuroda Y., Morimoto T. Interaction of Water with the Surface of  $SrF_2$ . 1. Strongly Adsorbed Water on Strontium Fluoride // Langmuir. 1988. V. 4. № 2. P. 425–429. <https://doi.org/10.1021/la00080a029>
230. Kuroda Y., Morimoto T. Interaction of Water with the Surface of  $SrF_2$ . 2. Physisorption of Water on Water Strongly Adsorbed on Strontium Fluoride // Langmuir. 1988. V. 4. № 2. P. 430–432. <https://doi.org/10.1021/la00080a030>
231. Kuroda Y., Yoshikawa Y., Yokota Y., Morimoto T. Effect of Changing Exposed Surfaces of Strontium Fluoride Crystal on the Two-Dimensional Condensation of Water and Krypton // Langmuir. 1990. V. 6. № 10. P. 1544–1548. <https://doi.org/10.1021/la00100a003>
232. Nikova M.S., Tarala V.A., Malyavin F.F., Vakalov D.S., Lapin V.A., Kuleshov D.S., Kravtsov A.A., Chikulina I.S., Tarala L.V., Evtushenko E.A., Medyanik E.V., Krandievsky S.O., Bogach A.V., Kuznetsov S.V. The Scandium Impact on the Sintering of YSAG:Yb Ceramics with High Optical Transmittance // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 1772–1784. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.003>
233. Федоров П.П., Соболев Б.П. Концентрационная зависимость параметров элементарных ячеек фаз  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  со структурой флюорита // Кристаллография. 1992. Т. 37. № 5. С. 1210–1219.
234. 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>
235. Ovsyankin V.V., Feofilov P.P. Mechanism of Summation of Electronic Excitation in Activated Crystals // JETP Lett. 1966. V. 3. P. 494–497.
236. Auzel F. Upconversion and Anti-stokes Process with f and d Ions in Solids // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 1. P. 139–174. <https://doi.org/10.1021/cr020357g>
237. Kuznetsov S., Ermakova Yu., Voronov V., Fedorov P., Busko D., Howard I.A., Richards B.S., Turshatov A. Up-conversion Quantum Yields of  $SrF_2:Yb^{3+}, Er^{3+}$  Submicron Particles Prepared by Precipitation from Aqueous Solution // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. № 3. P. 598–604. <https://doi.org/10.1039/C7TC04913G>
238. Reig D.S., Grauel B., Konyushkin V.A., Nakladov A.N., Fedorov P.P., Busko D., Howard I.A., Richards B.S., Resch-Genger U., Kuznetsov S., Turshatov A., Wurth C. Upconversion Properties of  $SrF_2:Yb^{3+}, Er^{3+}$  Single Crystals // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. № 12. P. 4093–4101. <https://doi.org/10.1039/c9tc06591a>
239. Brites D.S., Kuznetsov S.V., Konyushkin V.A., Nakladov A.N., Fedorov P.P., Carlos L.D. Simultaneous Measurement of the Emission Quantum Yield and Local Temperature: the Illustrative Example of  $SrF_2:Yb^{3+}/Er^{3+}$  Single Crystals // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. V. 2020. № 17. P. 1555–1561. <https://doi.org/10.1002/ejic.202000113>
240. Brites C.D.S., Balabhadra S., Carlos L.D. Lanthanide-based Thermometers: at the Cutting-edge of Luminescence Thermometry // Adv. Opt. Mater. 2019. V. 7. № 5. 1801239. <https://doi.org/10.1002/adom.201801239>
241. Jaque D., Vetrone F. Luminescence Nanothermometry // Nanoscale. 2012. V. 4. № 15. P. 4301–4326. <https://doi.org/10.1039/C2NR30764B>