УДК 666.3+546.161

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ И НАНОКЕРАМИК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ CaF₂-SrF₂-YbF₃

© 2022 г. М. Х. Ашуров^{1, 2}, И. Нуритдинов², С. Т. Бойбобоева^{2, 3,} *, К. Х. Саидахмедов²

¹ГНПП "Фонон", ул. Кичик Халка Йўли, 50, Ташкент, 100054 Узбекистан

²Институт ядерной физики Академии наук Узбекистана, пос. Улугбек, Ташкент, 100214 Узбекистан

³Ташкентский областной Чирчикский государственный педагогический институт, ул. Амира Темура, 104, Чирчик, 111700 Узбекистан *e-mail: sohibaboyboboeva@gmail.com Поступила в редакцию 17.12.2021 г.

После доработки 17.05.2022 г. Принята к публикации 19.05.2022 г.

Исследованы оптические свойства лазерной нанокерамики и монокристаллов состава $65CaF_2 \cdot 30SrF_2 \cdot 5YbF_3$ в сравнении с монокристаллами и нанокерамиками $CaF_2 : Yb^{3+}$ под действием гамма-излучения источника 60 Co. Установлена близость спектральных характеристик и выявлены общие и специфические особенности протекания радиационных процессов в этих материалах.

Ключевые слова: кристаллы фторидов, твердые растворы, иттербий, кластеры, лазерная керамика, гамма-излучение

DOI: 10.31857/S0002337X22080012

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы фторилов шелочноземельных элементов со структурой флюорита, активированные редкоземельными ионами (R³⁺), одними из первых были использованы в качестве активных элементов в твердотельных лазерах [1-5]. Это обусловлено тем, что технология выращивания кристаллов, а впоследствии и технология получения прозрачной фторидной керамики позволяют получить крупные образцы высокого оптического качества. Изотропность материала обусловлена кубической структурой кристаллов. Они имеют высокую изоморфную емкость по редкоземельным элементам и обладают достаточно высокой теплопроводностью. Вследствие гетеровалентного замещения двухвалентного иона кристалла матрицы трехвалентным редкоземельным ионом образуется несколько типов оптических центров. При этом обнаружено неравномерное распределение ионов активаторов по узлам катионной кристаллической подрешетки [6, 7]. Было выявлено, что при превышении концентрации редкоземельных ионов уровня 0.1 ат. % в спектрах поглощения и люминесценции начинают превалировать слабоструктурированные широкие полосы, принадлежащие ассоциатам нескольких редкоземельных ионов. Все эти положительные качества в полной мере проявлялись у кристаллов CaF₂:Yb³⁺. Результаты исследований

их лазерных свойств в различных режимах генерации и усиления приведены в работах [8–11].

Однако известным на данный момент монокристаллам CaF_2 : Yb³⁺ присущ ряд как технологических, так и спектроскопических недостатков, которые могут ограничивать их использование. К технологическим недостаткам можно отнести относительную сложность получения монокристаллов, связанную с высокой чувствительностью их качества к колебаниям параметров синтеза. Отклонения от оптимальных параметров приводят к образованию ячеистой структуры выращенных монокристаллов, что делает их непригодными для лазерного применения [12].

Одним из направлений поиска новых материалов с необходимыми свойствами в современном материаловедении является усложнение химического состава, т.е. переход от однокомпонентных к многокомпонентным кристаллам. Для получения оптических материалов большое значение имеет однородность химического состава выращиваемого кристалла. Существенные преимущества при этом имеют составы твердых растворов, отличающиеся конгруэнтным плавлением (т.е. идентичностью составов кристалла и расплава, находящихся в равновесии). Выбор таких составов для выращивания монокристаллов исключает появление ячеистой субструктуры. С применением термодинамико-топологического анализа были предсказаны и экспериментально реализованы [12-14]



Рис. 1. Спектры ОП необлученного кристалла (1) и керамики (2) состава 65CaF₂·30 SrF₂·5YbF₃ в УФ- (а) и ИК-областях спектра (б).

два семейства таких материалов, которым отвечают седловинные точки на поверхностях плавления твердых растворов в системах $CaF_2-SrF_2-RF_3$ и $SrF_2-BaF_2-RF_3$. В частности, монокристаллы твердого раствора $Ca_{1-x}Sr_xF_2$ представляют интерес как оптические материалы для коротковолновой литографии [15] и лазерной физики [12, 16].

Как показали исследования [14, 17], для тройной системы такого типа существует т.н. седловинная точка, в которой составы расплава и кристалла одинаковы, т.е. имеет место конгруэнтное плавление. Соответственно, в концентрационной окрестности этой точки устойчивость процесса синтеза существенно выше, что позволяет получать высококачественные безъячеистые монокристаллы твердых растворов при концентрации ионов Yb³⁺ на уровне 3–10 мол. %. Важно отметить, что процесс синтеза монокристаллов твердых растворов CaF2-SrF2-YbF3 проще, чем синтез монокристаллов типа MF₂-YbF₃ (M=Ca, Sr), что обеспечивает более низкий порог генерации и более высокую эффективность (полный КПД составляет 53%, дифференциальный КПД – 83%) лазеров на их основе [12]. Другим направлением поиска эффективных лазерных и сцинтилляционных материалов является синтез оптических нанокерамик на основе фторидов щелочноземельных элементов соответствующего состава [9, 18].

Цель настоящей работы — сравнительные исследования различных иттербиевых центров в монокристаллах и нанокерамиках твердых растворов CaF_2 -SrF₂-YbF₃ с монокристаллами и нанокерамиками на основе CaF_2 -YbF₃.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использованы образцы размером 1 × 5 × 10 мм, вырезанные из були монокристаллов и нанокерамик на основе CaF₂-YbF₃, монокристаллов и нанокерамик твердых растворов CaF₂-SrF₂-YbF₃. Кристаллы CaF₂ и твердые растворы CaF₂-SrF₂, активированные YbF₃, выращены методом вертикальной направленной кристаллизации [10, 16], а оптическая нанокерамика получена методом горячего формования (прессования) [9]. Все образцы были отполированы до оптического качества. Спектры оптического поглощения (ОП) образцов измерялись с помощью спектрофотометра "Лямбда 35" (Perkin Elmer) в диапазоне длин волн 190-1100 нм. Все измерения проводились при температуре 300 К. Образцы были облучены у-лучами источника ⁶⁰Со (дозы облучения $10^5 - 10^8$ рад) при температуре канала $30 - 40^{\circ}$ C). Для исключения воздействия дневного света на наведенные облучением центры окраски образцы оборачивались в алюминиевую фольгу. Перед облучением и исследованием поверхность образцов очищалась спиртом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На спектрах ОП исходных кристаллических и керамических образцов 65CaF₂·30SrF₂·5YbF₃ в УФ-области наблюдается ряд полос поглощения (ПП) с максимумами при 227, 261, 273, 300 и 361 нм, а также группа линий при 860–1050 нм с максимумами при 922, 930, 966, 975, 1010 нм в ИК-области (рис. 1). ПП при комнатной температуре в спектральной области 860–1050 нм соответствуют электронным переходам ${}^2F_{7/2} - {}^2F_{5/2}$ иона Yb³⁺ [19, 20].

Спектры ОП исходных кристаллических образцов CaF₂–YbF₃ содержали полосы поглощения с максимумами при 214(*G*), 228 (A_1), 263(A_2), 274(A_3), 320 (*B*) и 365 нм (A_4) в УФ-области, а также группу линий при 860–1060 нм с максимумами при 922, 940, 944, 964, 978, 1010 и 1030 нм в ИК-области



Рис. 2. Спектры ОП необлученных кристаллов CaF_2 –YbF₃, содержащих 5(1), 3 мол. % YbF₃ (2), в УФ- (а), ИК-областях спектра (б).

2022

(рис. 2) [21]. ПП при 214—360 нм соответствуют электронным переходам из уровня ${}^{1}S_{0}(4f_{14})$ на уровень $4f_{14}$ 5*d* ионов Yb²⁺, а при 920—1060 нм — переходам ${}^{2}F_{7/2}-{}^{2}F_{5/2}$ ионов Yb³⁺ [22—24]. Поскольку *f*—*d*-переходы в отличие от *f*—*f* являются разрешенными, интенсивности соответствующих ПП отличаются примерно в 10⁴ раз [25].

Спектры поглощения и люминесценции ионов Yb³⁺, введенных в монокристаллы фторидов CaF₂ и SrF₂, подробно исследованы [12, 19, 20, 26-29]. Однако работ, посвященных изучению оптических свойств ионов Yb²⁺, введенных в эти монокристаллы, в литературе недостаточно. Анализ показал, что в основном изучены генерационные, механические и тепловые свойства этих кристаллов. В работе [30] наблюдались полосы A_1, A_2, A_3, A_4 в кристаллических образцах CaF₂-YbF₃ и SrF₂-YbF₃, но есть некоторые различия с нашими данными, что может быть связано с концентрацией примеси иттербия, введенной в кристаллы. В целом в работе [30] наблюдается сходное поведение спектров поглощения двухвалентных ионов иттербия, введенных в монокристаллы фторидов CaF_2 и SrF_2 : полоса в ближней УФ-области смещается при увеличении размеров катионов в коротковолновую сторону, более коротковолновая полоса испытывает противоположное смещение, т.е. $364 \rightarrow 358$ нм, $228 \rightarrow 234$ нм при CaF₂ \rightarrow SrF₂. В работе [31] также наблюдали вышеуказанные полосы при концентрации иттербия 0—0.4 мол. % в кристаллах CaF_2 -YbF₃ и SrF₂-YbF₃, но оптические свойства недостаточно изучены.

Нами также были измерены спектры ОП с низкой концентрацией (0.1 мол. %) иттербия, введенного в монокристаллы SrF_2 . Спектры ОП исходных кристаллических образцов SrF_2 —YbF₃ содержали ПП с максимумами при 231, 260, 271 и 357 нм (*A*₄) в УФ-области (рис. 3), а также группу линий при 860–1060 нм с максимумами при 925, 969.5, 975.5 нм в ИК-области спектра [27].

Эти полосы также были обнаружены в работах [12, 19, 20, 26–29]. Некоторые различия могут быть связаны с различным кристаллическим составом или со спектральным разрешением при измерениях поглощения. Но во всех исследованных кристаллах SrF_2 –YbF₃ наблюдали значительно более интенсивные узкие полосы по сравнению с кристаллом CaF_2 –YbF₃ с той же концентрацией иттербия.

Здесь надо отметить, что при небольшой разнице ионных радиусов ионов M^{2+} и R^{3+} (в частности, в кристаллах CaF₂:R³⁺) устойчивы тетрагональные *пп*-диполи; при увеличении ионного радиуса M^{2+} имеет место переход к тригональным *ппп*-диполям (устойчивым в кристаллах BaF₂:R³⁺); се-



Рис. 3. Спектр ОП необлученного кристалла SrF_2 - YbF₃ (0.1 мол. % YbF₃) в УФ-области.

рии кристаллов на основе SrF_2 и PbF_2 демонстрируют смену *пп*-диполей на *ппп* при уменьшении ионного радиуса R^{3+} [32].

Спектр поглощения ионов Yb²⁺ в кристаллических образцах CaF₂—YbF₃ характеризуется четырьмя интенсивными полосами в УФ-области спектра с максимумами $A_1 = 227$ нм, $A_2 = 262$ нм, $A_3 = 274$ нм, $A_4 = 364$ нм (см. рис. 2а). Расположение этих полос практически не изменилось в монокристалле и нанокерамике твердого раствора 65CaF₂·30SrF₂·5YbF₃ (см. рис. 1а). В кристаллических образцах CaF₂— YbF₃ полоса G = 214 нм наблюдается как плечо полосы A_1 , но эта полоса не наблюдалась в монокристалле и нанокерамике твердого раствора 65CaF₂·30SrF₂·5YbF₃. Кроме того, малоинтенсивная полоса с максимумом при 320 нм смещается в коротковолновую сторону спектра (≈300 нм).

Изменение состава приводит к изменению формы спектров поглощения, интенсивностей отдельных линий и смещению максимума спектра поглощения в коротковолновую область при добавлении SrF_2 в систему. Нужно отметить, что подобное изменение спектрального положения линий поглощения наблюдалось для ионов неодима в аналогичных тройных системах фторидов [12]. При этом помимо смещения в коротковолновую область наблюдается сужение самой интенсивной полосы поглощения в ИК-области спектра. По-видимому, это связано с уменьшением числа различных оптических центров иона Yb, которое приводит к уменьшению неоднородного уширения линий поглощения (см. рис. 1б). Это позволяет получать требуемые спектроскопические свойства редкоземельного иона, т.е. управлять положением и интенсивностью линий поглощения за счет изменения состава твердых растворов.

Спектры поглощения Yb³⁺ характеризуются очень широкой полосой в ближней ИК-области, что соответствует электронному переходу из основного состояния ${}^{2}F_{7/2}$ к возбужденному состоянию ${}^{2}F_{5/2}$ ионов Yb³⁺ [23, 24]. Если кристаллы синтезируются в восстановительных условиях с избытком фтора при сравнительно низком (<0.5 ат. %) содержании ионов Yb, то в них наряду с кубическими (O_h) центрами создаются Yb³⁺-центры с тетрагональной (C_{4v}), а также тригональной симметрией $(C_{3\nu})$ [22–24]. При сравнительно высоких содержаниях активаторные ионы иттербия образуют различные кластерные состояния [24]. Известно [24], что в области основного перехода, т.е. перехода между нижними штарковскими подуровнями основного и возбужденного состояний, спектральная линия с максимумом поглощения в районе 976—980 нм принадлежит оптическим центрам кластеров ионов Yb³⁺, а спектральная линия с максимумом поглощения в районе 966—969 нм — тетрагональным оптическим центрам Yb³⁺.

Самый интенсивный пик поглощения находится при $Y_4 = 978 - 980$ нм (в зависимости от концентрации) и обусловлен образованием больших кластеров, содержащих ионы Yb³⁺ [22-25]. Мы обнаружили пик 978 нм в интервале концентрации активатора 1~5 мол. % в кристалле CaF₂:YbF₃ (рис. 2). Но в монокристаллах и нанокерамиках твердого раствора 65CaF₂·30SrF₂·5YbF₃ этот пик смещается в коротковолновую сторону до 975 нм (см. рис. 1). Полученные нами данные совпадают с результатами, представленными в работах [12, 19, 27]. Наблюдаемая полоса при $Y_1 = 922$ нм в кристаллах CaF₂:YbF₃ расщепляется на два пика в кристаллах и нанокерамиках 65CaF₂·30SrF₂·5YbF₃ с максимумами при 922 и 930 нм (рис. 1 и 2). Если учесть, что полоса с максимумом при 975 нм обусловлена тригональными центрами, а 930 нм - тетрагональными [20-23], то можно утверждать, что в монокристаллах и нанокерамиках твердого раствора 65CaF₂·30SrF₂·5YbF₃ тригональные (C_{3v}) и тетрагональные (С4,) центры превалируют. Из анализа ПП оптических центров ионов Yb³⁺ в кристаллах твердых растворов следует, что ионам Sr²⁺ энергетически выгодно находиться в ближайшем локальном окружении как тетрагонального центра, так и тригонального. Кроме того, увеличение ионного радиуса основного катиона ($R_{\rm Sr} > R_{\rm Ca}$) приводит к изменению размеров элементарной ячейки матрицы и локального кристаллического поля. Возникающее в результате штарковское расщепление уровней приводит к сдвигу максимумов поглощения к более коротким длинам волн.

Под действием γ -облучения при температуре 300 К интенсивности всех ПП, связанных с ионами Yb²⁺, в диапазоне 200–400 нм увеличиваются, а ПП, связанных с ионами Yb³⁺, в области 860– 1060 нм несколько уменьшаются в обоих типах образцов 65CaF₂·30SrF₂·5YbF₃, что свидетельствует о валентном переходе Yb³⁺ \rightarrow Yb²⁺ (рис. 4 и 5). Переход Yb³⁺ \rightarrow Yb²⁺ при облучении сильнее проявляется в монокристаллах (рис. 6).

После γ -облучения дозой 10⁵ рад расположение максимумов ПП в УФ-области практически не изменяется в монокристаллах и нанокерамиках 65CaF₂·30SrF₂·5YbF₃. В ИК-области интенсивность ПП с максимумом 975 нм, обусловленная тригональными центрами C_{3v} (T_2), сильно уменьшается, наблюдается уменьшение интенсивности полос с максимумом 965 нм, обусловленной тригональными центрами C_{3v} , и с максимумом 979 нм, обусловленной кластерами ионов Yb³⁺ (рис. 6а). Кроме этого, увеличивается интенсивность полос с макси-мумами при ~919, 928 и 942 нм (рис. 66).



Рис. 4. Спектры ОП кристалла 65CaF₂·30SrF₂·5YbF₃ в УФ- (а) и ИК-областях спектра (б): 1 – исходный образец, 2 – через сутки после γ -облучения дозой 10^5 рад.



Рис. 5. Спектры ОП керамики 65CaF₂·30SrF₂·5YbF₃ в УФ- (а) и ИК-областях спектра (б): 1 – исходный образец, 2 – через сутки после γ -облучения дозой 10⁵ рад.



Рис. 6. Разностные спектры поглощения γ -облученных (10⁵ рад) и исходных монокристаллических (1) и нанокерамических (2) образцов 65CaF₂·30SrF₂·5YbF₃ в ИК-области.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 8 2022



Рис. 7. Разностные спектры поглощения выдержанных после облучения в темноте в течение 24 ч и исходных образцов монокристалла (1) и нанокерамики (2) $65CaF_2 \cdot 30SrF_2 \cdot 5YbF_3$ в ИК-области.

В работе [21] показано, что в монокристалле и нанокерамике на основе CaF₂-YbF₃ при γ-облучении уменьшается интенсивность ПП с максимумом 979 нм, обусловленной кластерами ионов Yb³⁺, несколько уменьшаются интенсивности полос с максимумами 945, 966, и 990 нм и увеличиваются интенсивности полос с максимумами ≈920 и 962 нм.

Выдержка облученных образцов при температуре 300 К в темноте приводит к некоторому восстановлению спектров облученных образцов, что обусловлено подвижностью квазинестабильных межузельных ионов фтора. С течением времени интенсивности всех обнаруженных ПП Yb²⁺ в обоих типах облученных образцов vменьшаются, а ПП, связанных с ионами Yb³⁺, в области 860-1060 нм увеличиваются. Через 24 ч спектры ОП образцов практически стабилизируются. Из рис. 7 видно, что интенсивность ПП с максимумами при 978 нм, обусловленной кластером, и 966 нм, обусловленной тригональными центрами, после выдержки в течение суток после облучения возвращается к исходному состоянию, но спектр полностью не восстанавливается. Через сутки после облучения количество центров, ответственных за ПП с максимумами в УФ-области при 227, 262, 274 и 364 нм, больше, чем в исходном состоянии, однако концентрация центров, связанных с полосами в ИК-области при 966, 978 нм, меньше (рис. 4, 5 и 7). Кроме этого, количество центров, ответственных за ПП, при 918, 928 и 973 нм, несколько больше, чем в исходном необлученном состоянии. Это свидетельствует о том, что в процессе облучения монокристаллов и нанокерамик $65CaF_2 \cdot 30SrF_2 \cdot 5YbF_3$, особенно после их выдержки при комнатной температуре, проис-ходят превращения $Yb^{3+} \rightarrow Yb^{2+}$, а также переходы $Yb^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ между ионами с различной симметрией, так же как в монокристаллах и нанокерамиках на основе CaF_2-YbF_3 [21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Спектры ОП необлученных кристаллических и керамических образцов $65CaF_2 \cdot 30SrF_2 \cdot 5YbF_3$ подобны и в спектральной области 200—800 нм содержат ПП, соответствующие наличию малой примеси ионов Yb²⁺, а в области 800—1100 нм — ионов Yb³⁺.

Под действием γ -облучения при температуре 300 К интенсивности всех ПП, связанных с ионами Yb²⁺, в диапазоне 200–400 нм увеличиваются, а ПП, связанных с ионами Yb³⁺, в области 860–1060 нм несколько уменьшаются в обоих типах образцов 65CaF₂·30SrF₂·5YbF₃. Под воздействием γ -облучения на поверхности кристаллов и керамики происходит переход Yb³⁺ \rightarrow Yb²⁺, впоследствии приводящий к структурным изменениям вокруг ионов Yb³⁺.

Переход $Yb^{3+} \rightarrow Yb^{2+}$ при облучении сильнее выражен в монокристаллических образцах.

Под воздействием γ -облучения и в кристаллических, и в керамических образцах, кроме перехода $Yb^{3+} \rightarrow Yb^{2+}$, происходят конфигурационные изменения вокруг ионов Yb^{3+} , обуславливая различные $Yb^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ -переходы в структуре образцов. Конфигурационные изменения проявляются больше в нанокерамических образцах, чем в монокристаллах.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена по фундаментальной научно-исследовательской теме № ПП-4526 Института ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан.

Авторы благодарят П.П. Федорова за любезное предоставление кристаллических и керамических образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Sorokin P., Stevenson M. Solid-State Optical Maser Using Divalent Samarium in Calcium Fluoride // IBM J. Res. Dev. 1961. V. 5. № 1. P. 56–58.
- Hatch S.E., Parsons W.F., Weagley R.J. Hot-Pressed Polycrystalline CaF₂:Dy²⁺ Laser // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 5. № 8. P. 153–154.
- Воронько Ю.К., Осико В.В., Удовенчик В.Т., Фурсиков М.М. Оптические свойства кристаллов CaF₂-Dy³⁺ // ФТТ. 1965. Т. 7. № 1. С. 267–273.
- 4. *Krupke W.F.* Ytterbium Solid-State Lasers. The First Decade // IEEE J. Quantum Electron. 2000. V. 6. № 6. P. 287–1296.
- DeLoach L.D., Payne S.A., Chase L.L. et al. Evaluation of Absorption and Emission Properties of Yb³⁺ Doped Crystals for Laser Applications // IEEE J. Quantum Electron. 1993. V. 29. P. 179–1190.

- Воронько Ю.К., Осико В.В., Щербаков И.А. Оптические центры и взаимодействие ионов Yb³⁺ в кубических кристаллах флюорита // ЖЭТФ. 1969. Т. 56. № 1. С. 151–160.
- Cleven G.D., Lee S.H., Wright J.C. Clustering and Percolation of Defects in Pr³⁺:SrF₂ Using Site-Selective Spectroscopy // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. P. 23–27.
- Siebold M., Bock S., Schramm U., Xu B., Doualan J.L., Camy P., Moncorg'e R. Yb:CaF₂ – A New Old Laser Crystal // Appl. Phys. B. 2009. V. 97. P. 327–338.
- 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. CaF₂:Yb Lazer Ceramics // Opt. Mater. 2013. V. 35. P. 444–450.
- Siebold M., Hornung M., Boedefeld R., Podleska S., Klingebiel S., Wandt C., Krausz F., Karsch S., Uecker R., Jochmann A., Hein J., Kaluza M.C. Terawatt Diode-Pumped Yb:CaF₂ Laser // Opt. Lett. 2008. V. 33. № 23. P. 2770–2772.
- Dannecker B., Marwan Abdou Ahmed, Graf T. SESAM-Modelocked Yb:CaF₂ Thin-Disk-Laser Generating 285 fs Pulses with 1.78 μJ of Pulse Energy // Laser. Phys. Lett. 2016. V. 13. P. 1–5.
- Басиев Т.Т., Васильев С.В., Дорошенко М.Е., Конюшкин В.А., Кузнецов С.В., Осико В.В., Федоров П.П. Эффективная генерация монокристаллов твердых растворов CaF₂-SrF₂:Yb³⁺ при диодной лазерной накачке // Квантовая электроника. 2007. Т. 37. № 10. С. 934–937.
- 13. Федоров П.П., Бучинская И.И. Проблемы пространственной однородности кристаллических материалов и точки конгруэнтного плавления седловинного типа в тройных системах // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 1. С. 1–20.
- 14. Стасюк В.А. Изучение седловинных точек на поверхности ликвидуса и солидуса в тройных системах с трифторидами редкоземельных элементов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук М.: МИХТ им. М.В. Ломоносова, 1998.
- Burnett J.H., Livene Z.H., Shirley E.L. Intrinsic Birefringence in Calcium Fluoride and Barium Fluoride // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. № 24. P. 241102.
- Kaminskii A.A., Mikaelyan R.G., Zygler I.N. Room-Temperature Induced Emission of CaF₂-SrF₂ Crystals Containing Nd³⁺ // Phys. Status Solidi. B. 1969. V. 31. № 2. P. 85–86.
- Федоров П.П., Бучинская И.И., Стасюк В.А. Конгруэнтно-плавящиеся стационарные точки на поверхности ликвидуса тройных твердых растворов // Физика кристаллизации. К 100-летию Леммлейна. М.: Физ. мат. лит., 2002. С. 220–245.
- Кузнецов С.В., Александров А.А., Федоров П.П. Фторидная оптическая нанокерамика. Обзор // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 6. С. 583–607. https://doi.org/10.31857/S0002337X21060075
- Ушаков С.Н., Усламина М.А., Нищев К.Н., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Осико В.В. Исследование оптических центров ионов Yb³⁺ в кристаллах твердых растворов фторидов CaF₂−SrF₂−YbF₃ // Оптика и спектроскопия. 2020. Т. 128. № 5. С. 36–39.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 8

- Liu J., Feng C., Su L.B., Jiang D.P., Zheng L.H., Qian X.B., Wang J.Y., Xu J., Wa Y.G. Characteristics of a Diode-Pumped Yb:CaF₂-SrF₂ Mode-Locked Laser using a Carbon Nanotube Absorber // Laser Phys. Lett. 2013. V. 10. P. 105806.
- Ашуров М.Х., Нуритдинов И., Бойбобоева С.Т. Радиационно-стимулированные Yb³⁺ ↔ Yb²⁺ и Yb³⁺ ↔ Yb³⁺ превращения в монокристаллах и нанокерамиках CaF₂-YbF₃//Докл. Академии наук Республики Узбекистан. 2019. № 1. С. 11–14.
- Nicoaraa I., Lighezana L., Enculescub M., Enculescub I. Optical Spectroscopy of Yb²⁺ Ions in YbF₃-Doped CaF₂ Crystals // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310. P. 2026–2032.
- Kaczmarek S.M., Tsuboi T., Ito M., Boulon G., Leniec G. Optical Study of Yb³⁺/Yb²⁺ Conversion in CaF₂ Crystals // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. V. 17. P. 3771–3786.
- 24. Ito M., Gotaudier C., Yannick G., Lebbou K., Fukuda T., Boulon G. Crystal Growth, Yb³⁺ Spectroscopy, Concentration Quenching Analysis and Potentiality of Lazer Emission in Ca_{1-x}Yb_xF_{2+x} // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. No 8. P. 1501–1521.
- 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 CaF₂:Yb Crystals: Determination of Yb²⁺Concentration in CaF₂:Yb Crystals and Ceramics // Appl. Phys. B. 2013. V. 111. P. 551–557.
- 26. Sulc J., Jelinkova H., Doroshenko M.E., Basiev T.T., Konyushkin V.A., Fedorov P.P. Tunability of Lasers Based on Yb³⁺ Doped Fluorides SrF₂, SrF₂-CaF₂, SrF₂-BaF₂ and YLF // 2009 OSA / ASSP 2009.
- Camy J.L., Doualan A., Benayad M., Von Edlinger V., Enard M., Moncorg R. Comparative Spectroscopic and Laser Properties of Yb³⁺-Doped CaF₂, SrF₂ and BaF₂ Single Crystals // Appl. Phys. 2007. V. 89. P. 539–542.
- Druon F., Ricaud S., Papadopoulos D.N., Pellegrina A., Camy P., Doualan J.L., Moncorgé R., Courjaud A., Mottay E., Georges P. On Yb:CaF₂ qand Yb:SrF₂: Review of Spectroscopic and Thermal Properties and Their Impact on Femtosecond and High Power Laser Performance // Opt. Mater. Express. 2011. V. 1. № 3. P. 489–502.
- 29. Moine B., Courtois B., Pedrini C. Luminescence and Photoionization Processes of Yb^{2+} in CaF_2 , SrF_2 and $BaF_2 // J$. Phys. 1989. V. 50. No 15. P. 105–2119.
- Каплянский А.А., Феофилов П.П. Спектры двухвалентных ионов редких земель в кристаллах щелочноземельных фторидов // Оптика и спектроскопия 1962. Т. 13. № 2. С. 235–241.
- Рустамов Е. Исследование радиационно-оптических свойств нестехиометрических фаз M_{1-x}R_xF_{2+x}: Дис. ... канд. хим. наук. Ташкент. 1983. С. 116.
- 32. *Murin I.V., Gunsser W.* Relaxation Methods for the Study of Ion Transport in Halide Systems // Solid State Ionics. 1992. V. 53–56. P. 837–842.

2022