

УДК 536.21+546.161+661.833+546.66

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Ba_{1-x-y}Yb_xR_yF_{2+x+y}$ ($R = Tm, Ho$)

© 2023 г. С. В. Кузнецов¹, *, В. А. Конюшкин¹, А. Н. Накладов¹,
П. А. Попов², А. А. Пыненков³, К. Н. Нищев³, А. А. Александров¹

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
ул. Вавилова, 38, ГСП-1, Москва, 119991 Россия

²Брянский государственный университет им. И.Г. Петровского,
ул. Бежицкая, 14, Брянск, 241036 Россия

³Институт физики и химии, Мордовский государственный университет
им. Н.П. Огарева, ул. Большевикская, 68, Саранск, 430005 Россия

*e-mail: kouznetsovsv@gmail.com

Поступила в редакцию 01.08.2023 г.

После доработки 26.09.2023 г.

Принята к публикации 27.09.2023 г.

Методом Бриджмена в вакууме с использованием фторирующей атмосферы CF_4 выращены монокристаллы твердых растворов $Ba_{1-x-y}Yb_xR_yF_{2+x+y}$ ($R = Tm, Ho$). Определены закономерности изменения коэффициента теплопроводности в диапазоне 50–300 К и показателя преломления от видимого до ИК-диапазона спектра. Теплопроводность полученных твердых растворов при комнатной температуре уменьшается с 3.39 до 1.18 и с 3.11 до 1.18 Вт/(м К) для $R = Tm, Ho$ соответственно при увеличении концентрации иттербия от 2 до 14 мол. %. При повышении содержания гольмия и тулия в твердых растворах происходит постепенное увеличение показателя преломления, а при увеличении длины волны — его постепенное уменьшение.

Ключевые слова: монокристаллы, фториды, твердые растворы, флюоритовая структура, стандарт ап-конверсионной люминесценции

DOI: 10.31857/S0002337X23110088, **EDN:** FSKSZT

ВВЕДЕНИЕ

Ап-конверсионные люминофоры широко применяются в нанотермометрии [1], вакуумметрии [2], биовизуализации [3–7], ап-конверсионных лазерах [8], дозиметрах [9], для увеличения КПД работы солнечных панелей [10–16], защитной маркировки [17–19] и лазерного охлаждения подложек [20]. Для практического использования необходимы эффективные люминофоры на основе порошков и дисперсий с размером частиц от десятков нанометров до десятков микрон, в т.ч. с архитектурой ядро/оболочка. Порошки и дисперсии демонстрируют меньшие величины квантового выхода ап-конверсионной люминесценции, чем монокристаллы, по причине увеличения площади поверхности, которая является источником тушения люминесценции. Определение квантового выхода ап-конверсионной люминесценции для дисперсий абсолютным методом с использованием интегрирующей сферы является сложным и трудоемким измерением, не подходящим для экспрессной диагностики. Дополнительной сложно-

стью является нелинейный характер зависимости интенсивности ап-конверсионной люминесценции от плотности мощности накачки из-за протекания двух- и трехфотонных процессов конверсии энергии возбуждения [21–23].

В [24] предложено использование монокристаллов $SrF_2:Yb,Er$ в качестве внешнего стандарта для определения квантовых выходов дисперсий наночастиц. В результате были зарегистрированы сходящиеся, в пределах ошибки измерений, квантовые выходы дисперсии наночастиц абсолютным методом с использованием интегрирующей сферы и относительным методом с использованием монокристалла. Методика внешнего стандарта основана на размещении отполированного монокристалла в кювете с жидкостью с близким показателем преломления. Для учета влияния выделяющегося тепла при возбуждении и реализации процессов люминесценции необходимо выявление закономерностей зависимости коэффициента теплопроводности от температуры. В ряду щелочноземельных фторидов твердые растворы на

основе фторида бария демонстрируют наибольшие величины квантового выхода ап-конверсионной люминесценции (10.0% для $\text{BaF}_2\text{:Yb}$ (3 мол. %), Er (2 мол. %) при плотности мощности накачки 490 Вт/см^2). Для пар ионов Yb-Er имеются данные [25, 26], в то время как для пар ионов Yb-Tm и Yb-No опубликованных данных существенно меньше.

Целью представленной работы было определение теплофизических характеристик монокристаллов твердых растворов $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{R}_y\text{F}_{2+x+y}$ ($\text{R} = \text{Tm}, \text{No}$) для их применения в качестве внешних стандартов ап-конверсионной люминесценции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы выращивали методом вертикальной направленной кристаллизации (метод Бриджмена) в вакуумированной камере в графитовых многоканальных тиглях. Скорость кристаллизации определяли на основе соблюдения условий плоского фронта кристаллизации [27]. Для роста использовали фторид бария (бой оптических монокристаллов; Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург), YbF_3 , HoF_3 , TmF_3 (99.99%, ООО «ЛАНХИТ»). Реактивы предварительно переплавляли с фторированием в плоскодонных графитовых тиглях с крышкой (давление CF_4 0.1 атм). Рассчитанные количества реагентов взвешивали, перетирали, затем тщательно перемешивали в агатовой ступке для получения однородного порошка. При образовании расплава проводили фторирование газообразным CF_4 с выдержкой в течение 1 ч для его очистки от кислородсодержащих примесей, гомогенизации и предотвращения пиролизного гидролиза. Скорость опускания тигля составляла 7 мм/ч. После окончания перемещения тигля из горячей зоны в холодную проводили последовательное охлаждение со скоростью 330 К/ч. Были выращены 2 серии монокристаллов: $\text{BaF}_2\text{:Yb}$ (2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 12.0, 14.0 мол. %), Ho (0.4 мол. %) и $\text{BaF}_2\text{:Yb}$ (2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 12.0, 14.0 мол. %), Tm (0.4 мол. %).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) с CuK_α -излучением. Расчет параметров решетки проводили в программе TOPAS 4.2 ($R_{wp} < 6.7$). Микрофотографии порошков и данные о составе были получены на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40 (Германия) с приставкой для энергодисперсионного анализа (EDX) Oxford Instruments X-MAX 80 мм² (Великобритания).

Показатель преломления определяли методом полного внутреннего отражения на рефрактометре METRICON для трех длин волн (633.5, 969.0 и

1539.5 нм). Точность определения показателя преломления — 0.0005. Разрешение по определению показателя преломления — 0.0003.

Теплопроводность в интервале температур 50–300 К определяли абсолютным стационарным методом продольного теплового потока. Аппаратура и методика измерений описаны в [28, 29]. Погрешность измерений не превышала $\pm 5\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом Бриджмена в вакууме при использовании фторирующей атмосферы CF_4 были выращены монокристаллы $\text{BaF}_2\text{:Yb}$ (2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 12.0, 14.0 мол. %), Ho (0.4 мол. %) и $\text{BaF}_2\text{:Yb}$ (2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 12.0, 14.0 мол. %), Tm (0.4 мол. %). От выращенных монокристаллов отрезали диски толщиной 3 мм от начала каждого кристалла, которые затем перемалывали в порошок. Типичные рентгенограммы образцов в сравнении с рентгенограммой BaF_2 (PDF-2 card 00-004-0452) представлены на рис. 1.

Все образцы были однофазными, результаты расчета параметров решетки твердых растворов $\text{BaF}_2\text{:Yb}$ (2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 12.0, 14.0), Ho (0.4 мол. %) представлены в табл. 1, твердых растворов $\text{BaF}_2\text{:Yb}$ (2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 12.0, 14.0), Tm (0.4 мол. %) — в табл. 2.

В ряду $\text{BaF}_2\text{:Yb}$ (2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 12.0, 14.0 мол. %), Ho (0.4 мол. %) параметр решетки уменьшается с 6.1777(4) до 6.0920(1) Å при увеличении содержания иттербия. В ряду $\text{BaF}_2\text{:Yb}$ (2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 12.0, 14.0 мол. %), Tm (0.4 мол. %) параметр решетки уменьшается с 6.1800(1) до 6.0936(2) Å при увеличении содержания иттербия. Это объясняется с позиции замещения бария редкоземельным ионом меньшего размера [30] и образованием кластеров R_6F_{37} [31]. Результаты энергодисперсионного анализа выявили (табл. 1, 2), что состав выращенных монокристаллов близок к номинальному составу монокристаллов, что свидетельствует о корректной процедуре выращивания монокристаллов. Состав выращенных монокристаллов с тулием близок к номинальному составу монокристаллов, кроме образцов с малым содержанием тулия, находящимся на уровне ошибки определения.

Результаты измерения показателей преломления образцов $\text{BaF}_2\text{:Yb}$, Ho и $\text{BaF}_2\text{:Yb}$, Tm в виде полированных дисков на трех длинах волн (633.5, 969 и 1539.5 нм) представлены в табл. 3 и 4 соответственно.

При увеличении содержания РЗЭ показатель преломления монотонно увеличивается в ряду

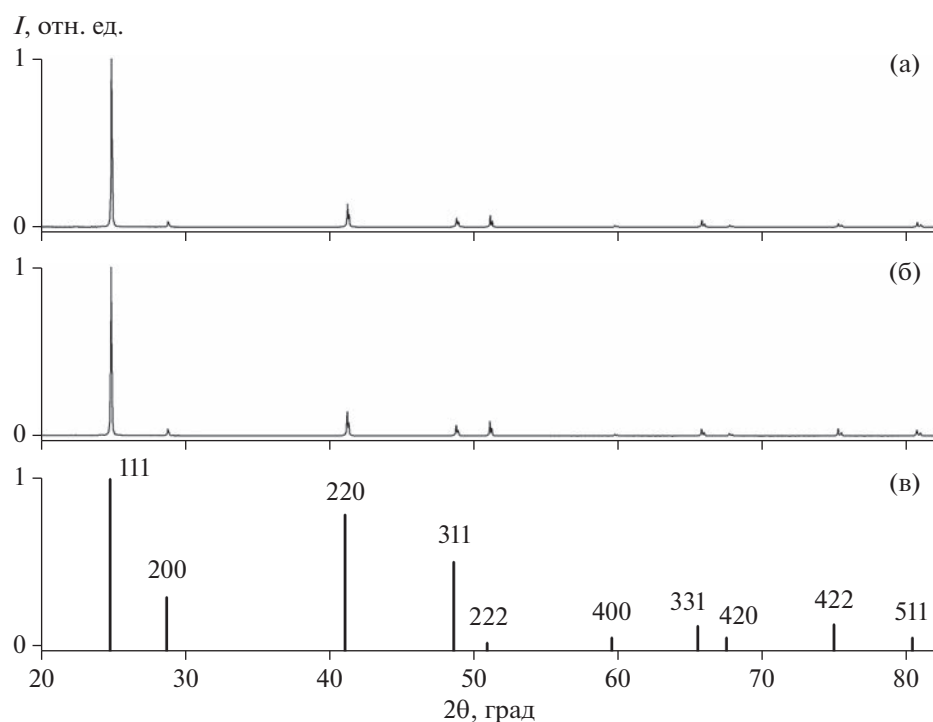


Рис. 1. Рентгенограммы образцов: $\text{BaF}_2\text{:Yb}(2.0 \text{ мол. } \%), \text{Ho}(0.4 \text{ мол. } \%)$ (а), $\text{BaF}_2\text{:Yb}(2.0 \text{ мол. } \%), \text{Tm}(0.4 \text{ мол. } \%)$ (б) и штрих-рентгенограмма для BaF_2 (PDF-2, карточка № 00-004-0452) (в).

Таблица 1. Результаты расчета параметров решетки и оценки химического состава методом энергодисперсионного анализа для образцов $\text{BaF}_2\text{:Yb, Ho}$

Номинальный состав, мол. %			Состав по EDX, мол. %			$a, \text{\AA}$
Ba	Ho	Yb	Ba	Ho	Yb	
97.6	0.4	2.0	97.2	0.5	2.3	6.1777(4)
95.6	0.4	4.0	95.2	0.4	4.4	6.1656(1)
93.6	0.4	6.0	93.4	0.4	6.3	6.1524(1)
91.6	0.4	8.0	90.9	0.6	8.5	6.1346(3)
89.6	0.4	10.0	89.1	0.3	10.5	6.1205(1)
87.6	0.4	12.0	87.0	0.6	12.5	6.1057(2)
85.6	0.4	14.0	84.8	0.3	14.9	6.0920(1)

Таблица 2. Результаты расчета параметров решетки и оценки химического состава методом энергодисперсионного анализа для образцов $\text{BaF}_2\text{:Yb, Tm}$

Номинальный состав, мол. %			Состав по EDX, мол. %			$a, \text{\AA}$
Ba	Tm	Yb	Ba	Tm	Yb	
97.6	0.4	2.0	98.8	0.1	1.1	6.1800(1)
95.6	0.4	4.0	95.1	0.7	4.2	6.1636(3)
93.6	0.4	6.0	93.1	0.7	6.2	6.1530(1)
91.6	0.4	8.0	91.3	0.4	8.2	6.1362(1)
89.6	0.4	10.0	89.0	0.4	10.7	6.1198(2)
87.6	0.4	12.0	87.6	0.8	11.5	6.1031(4)
85.6	0.4	14.0	85.2	0.6	14.3	6.0936(2)

Таблица 3. Показатели преломления для образцов $\text{BaF}_2\text{:Yb, Ho}$

Содержание РЗЭ	Показатель преломления		
Yb/Ho	633.5 нм	969 нм	1539.5 нм
2.0/0.4	1.4767	1.4723	1.4694
4.0/0.4	1.4812	1.4771	1.4732
6.0/0.4	1.4831	1.4791	1.4757
8.0/0.4	1.4862	1.4816	1.4789
10.0/0.4	1.4893	1.4847	1.4816
12.0/0.4	1.4928	1.4882	1.4848
14.0/0.4	1.4954	1.4909	1.4878

Таблица 4. Показатели преломления для образцов $\text{BaF}_2\text{:Tm, Yb}$

Содержание РЗЭ	Показатель преломления		
Yb/Tm	633.5 нм	969 нм	1539.5 нм
2.0/0.4	1.4779	1.4733	1.4699
4.0/0.4	1.4809	1.4769	1.4732
6.0/0.4	1.4828	1.4786	1.4750
8.0/0.4	1.4852	1.4811	1.4772
10.0/0.4	1.4893	1.4854	1.4813
12.0/0.4	1.4939	1.4928	1.4843
14.0/0.4	1.5006	1.4978	1.4933

$\text{BaF}_2\text{:Yb}$ (2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 12.0, 14.0 мол. %), Ho (0.4 мол. %): при 633.5 нм от 1.4767 до 1.4954, при 969 нм от 1.4723 до 1.4909 и при 1539.5 нм от 1.4694 до 1.4878. В ряду $\text{BaF}_2\text{:Yb}$ (2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 12.0, 14.0 мол. %), Tm (0.4 мол. %) показатель преломления также увеличивается: при 633.5 нм от 1.4779 до 1.5006, при 969 нм от 1.4733 до 1.4978 и при 1539.5 нм от 1.4699 до 1.4933.

Результаты измерений теплопроводности монокристаллических образцов твердого раствора $\text{Ba}_{0.996-x}\text{Yb}_x\text{Ho}_{0.004}\text{F}_{2.004+x}$ в графическом виде представлены на рис. 2, а значения теплопроводности приведены в табл. 5.

Для $T = 300$ К полученные значения $\kappa(x)$ удельно аппроксимируются полиномом третьей степени (x – в мол. %):

$$\kappa(x) = -1.0972 \times 10^{-3} x^3 + 3.7702 \times 10^{-2} x^2 - 0.5156 x + 3.992.$$

Результаты измерений теплопроводности монокристаллических образцов твердых растворов $\text{Ba}_{0.996-x}\text{Yb}_x\text{Tm}_{0.004}\text{F}_{2.004+x}$ при температурах 50–300 К в графическом виде представлены на рис. 3, а значения теплопроводности приведены в табл. 6.

Как видно на рис. 3а, имеет место переход от монотонной слабо убывающей зависимости $\kappa(T)$ при малых x к полному исчезновению зависимости теплопроводности от температуры при повышении x до максимальных значений. Очевидно, этот переход связан с разупорядочением флюоритовой структуры матрицы BaF_2 при внесении в нее трехвалентных катионов Yb^{3+} и Tm^{3+} и соответствующим весьма значительным фонон-дефектным рассеянием. При комнатной температуре теплопроводность всех исследованных кристаллов ниже 4 Вт/(м К), что однозначно относит данный твердый раствор к материалам с низкой теплопроводностью. Зависимости теплопроводности данного твердого раствора от содержания иттербия $\kappa(x)$ для различных температур пред-

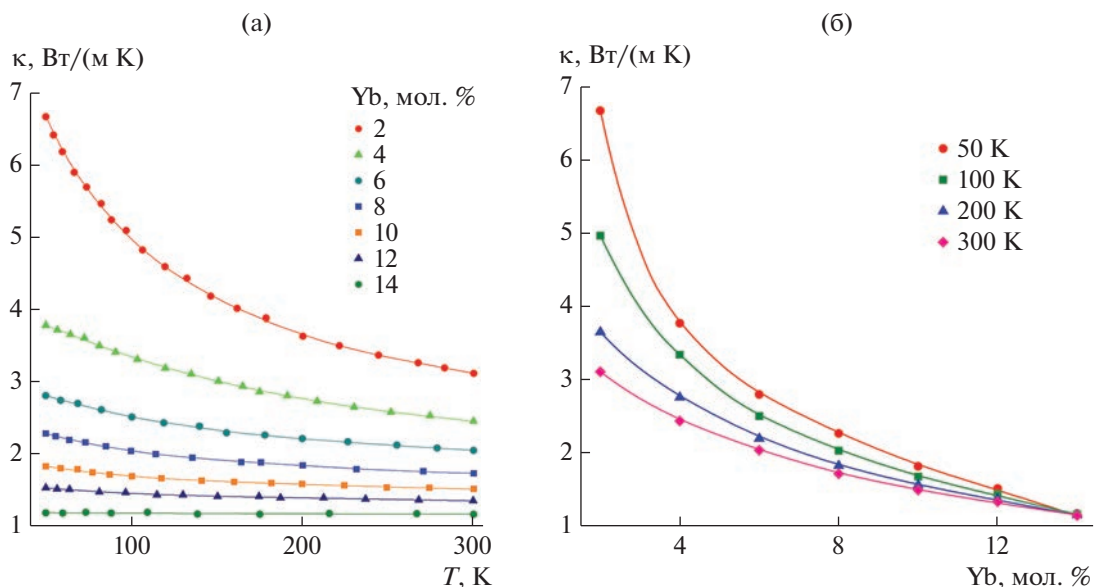


Рис. 2. Температурные (а) и концентрационные (б) зависимости теплопроводности монокристаллов твердого раствора $\text{Ba}_{0.996-x}\text{Yb}_x\text{Ho}_{0.004}\text{F}_{2.004+x}$.

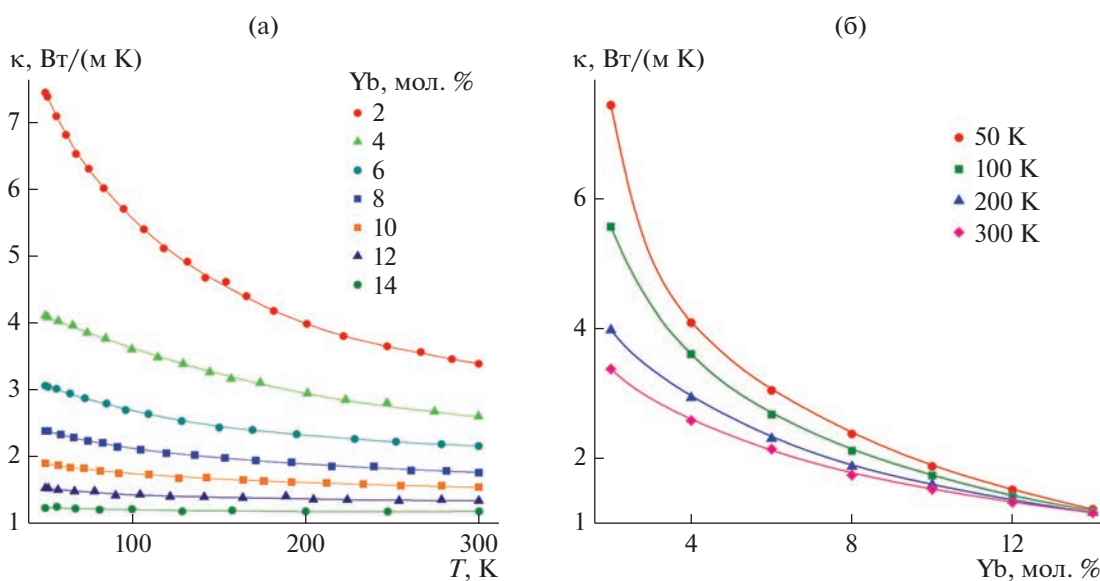


Рис. 3. Температурные (а) и концентрационные (б) зависимости теплопроводности монокристаллов твердого раствора $\text{Ba}_{0.996-x}\text{Yb}_x\text{Tm}_{0.004}\text{F}_{2.004+x}$.

ставлены на рис. 3б. Имеет место веерообразное взаимное расположение изотерм $\kappa(x)$. Это обстоятельство вместе с пересечением кривых $\kappa(x)$ в одной крайней точке соответствуют ослаблению температурной зависимости теплопроводности с ростом концентрации вплоть до полного ее отсутствия для состава с максимальной концентрацией. Продолжающееся снижение кривых в области $x = 12.0\text{--}14.0$ мол. % предполагает небольшое уменьшение теплопроводности при больших кон-

центрациях раствора. Для комнатной температуры ($T = 300$ K) полученные значения $\kappa(x)$ вполне удовлетворительно аппроксимируются полиномом третьей степени (x – в мол. %):

$$\kappa(x) = -1.1458 \times 10^{-3} x^3 + 4.1518 \times 10^{-2} x^2 - 0.5867x + 4.3943.$$

В работе [32] для твердых растворов $\text{BaF}_2\text{:Yb}$ выявлены похожие закономерности изменения

Таблица 5. Теплопроводность твердого раствора $\text{Ba}_{0.996-x}\text{Yb}_x\text{Ho}_{0.004}\text{F}_{2.004+x}$ при $x = 0.02\text{--}0.14$ в интервале температур 50–300 К

T, K	$\kappa, \text{Вт}/(\text{м К})$						
	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12	0.14
50	6.66	3.77	2.80	2.27	1.82	1.52	1.18
60	6.17	3.69	2.73	2.21	1.79	1.50	1.18
70	5.79	3.59	2.67	2.16	1.75	1.48	1.18
80	5.48	3.50	2.61	2.11	1.72	1.47	1.18
90	5.20	3.42	2.55	2.07	1.70	1.45	1.18
100	4.96	3.34	2.50	2.03	1.68	1.44	1.18
110	4.75	3.26	2.46	2.00	1.66	1.43	1.18
120	4.57	3.19	2.42	1.97	1.65	1.42	1.18
130	4.41	3.12	2.39	1.95	1.63	1.42	1.18
140	4.27	3.06	2.35	1.93	1.62	1.41	1.18
150	4.14	3.00	2.32	1.91	1.61	1.40	1.18
160	4.02	2.95	2.29	1.89	1.60	1.40	1.18
170	3.92	2.89	2.26	1.87	1.59	1.39	1.18
180	3.82	2.85	2.24	1.86	1.58	1.39	1.18
190	3.73	2.80	2.22	1.84	1.58	1.38	1.18
200	3.65	2.76	2.20	1.83	1.57	1.38	1.18
210	3.57	2.72	2.18	1.81	1.56	1.38	1.18
220	3.50	2.68	2.16	1.80	1.55	1.37	1.18
230	3.44	2.64	2.15	1.79	1.55	1.37	1.18
240	3.38	2.61	2.13	1.77	1.54	1.36	1.18
250	3.33	2.58	2.12	1.76	1.53	1.36	1.18
260	3.29	2.55	2.10	1.75	1.52	1.36	1.18
270	3.24	2.52	2.08	1.74	1.52	1.35	1.18
280	3.20	2.50	2.07	1.73	1.51	1.35	1.18
290	3.15	2.47	2.05	1.73	1.51	1.34	1.18
300	3.11	2.44	2.04	1.72	1.50	1.34	1.18

Таблица 6. Теплопроводность твердого раствора $\text{Ba}_{0.996-x}\text{Yb}_x\text{Tm}_{0.004}\text{F}_{2.004+x}$ при $x = 0.02\text{--}0.14$ в интервале температур 50–300 К

T, К	κ , Вт/(м К)						
	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12	0.14
50	7.44	4.10	3.06	2.39	1.89	1.53	1.23
60	6.90	4.00	2.97	2.32	1.85	1.50	1.23
70	6.46	3.90	2.89	2.26	1.82	1.48	1.22
80	6.13	3.80	2.82	2.21	1.79	1.46	1.22
90	5.83	3.71	2.75	2.16	1.77	1.44	1.21
100	5.57	3.62	2.69	2.13	1.75	1.43	1.21
110	5.32	3.54	2.63	2.09	1.73	1.42	1.20
120	5.11	3.46	2.58	2.06	1.71	1.41	1.20
130	4.92	3.38	2.53	2.03	1.70	1.40	1.19
140	4.75	3.31	2.49	2.01	1.68	1.40	1.19
150	4.61	3.24	2.45	1.98	1.67	1.39	1.19
160	4.46	3.17	2.42	1.96	1.65	1.39	1.19
170	4.33	3.11	2.39	1.94	1.64	1.38	1.18
180	4.20	3.05	2.37	1.92	1.63	1.38	1.18
190	4.09	3.00	2.34	1.91	1.62	1.37	1.18
200	3.99	2.95	2.32	1.89	1.61	1.37	1.18
210	3.90	2.90	2.30	1.87	1.60	1.36	1.18
220	3.82	2.85	2.28	1.86	1.60	1.36	1.18
230	3.75	2.81	2.26	1.84	1.59	1.35	1.18
240	3.69	2.78	2.24	1.83	1.58	1.35	1.18
250	3.63	2.74	2.22	1.82	1.57	1.35	1.18
260	3.58	2.71	2.21	1.81	1.56	1.35	1.18
270	3.53	2.68	2.19	1.80	1.56	1.34	1.18
280	3.48	2.65	2.18	1.78	1.55	1.34	1.18
290	3.43	2.62	2.17	1.77	1.55	1.34	1.18
300	3.39	2.60	2.16	1.76	1.54	1.34	1.18

теплопроводности от содержания иттербия. При температуре 300 К для образца с концентрацией иттербия 3 мол. % была зафиксирована теплопроводность 2.9 Вт/(м К), что сопоставимо с определенными в нашей работе величинами 2.44 и 2.60 Вт/(м К) при содержании иттербия 4 мол. % при легировании гольмием и тулием соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом Бриджмена выращены монокристаллы твердых растворов $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{R}_y\text{F}_{2+x+y}$ ($\text{R} = \text{Tm}, \text{Ho}$) с высоким оптическим качеством. Параметр решетки закономерно уменьшается из-за образования кластеров R_6F_{37} и замещения катиона бария катионами РЗЭ, которые обладают меньшими ионными радиусами. Химический состав монокристаллов близок к номинальному.

Изменения показателя преломления происходят закономерным образом: увеличение при повышении содержания гольмия и тулия в твердых растворах. Теплопроводность твердых растворов $\text{BaF}_2\text{:Yb,Tm}$ и $\text{BaF}_2\text{:Yb,Ho}$ при комнатной температуре уменьшается с 3.39 до 1.18 и с 3.11 до 1.18 Вт/(м К) при увеличении концентрации иттербия от 2 до 14 мол. %.

Выявленные закономерности изменения теплопроводности, а также показателя преломления позволяют подобрать растворители и материалы кювет для проведения экспериментов по оценке квантовых выходов ап-конверсионной люминесценции методом сравнения со стандартом.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование проведено при поддержке гранта РЦНИ (РФФИ) 21-53-12017.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ИОФ РАН, ЦКП ФМИ ИОНХ РАН и ФГБОУ ВО БГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brites C.D.S., Marin R., Suta M., Carneiro Neto A.N., Ximendes E., Jaque D., Carlos L.D. Spotlight on Luminescence Thermometry: Basics, Challenges, and Cutting-Edge Applications // *Adv. Mater.* 2023. V. 35. P. 2302749. <https://doi.org/10.1002/adma.202302749>
2. Runowski M., Marciniak J., Grzyb T., Przybylska D., Shyichuk A., Barszcz B., Katrusiak A., Lis S. Lifetime Nanomanometry – High-Pressure Luminescence of Up-Converting Lanthanide Nanocrystals – $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ // *Nanoscale*. 2017. V. 9. P. 16030–16037. <https://doi.org/10.1039/C7NR04353H>
3. Przybylska D., Ekner-Grzyb A., Grzeskowiak B.F., Grzyb T. Upconverting SrF_2 nanoparticles doped with $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ and $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ Ions – Optimisation of Synthesis Method, Structural, Spectroscopic and Cytotoxicity Studies // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. P. 8669. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-45025-1>
4. Sun L., Wei R., Feng J., Zhang H. Tailored Lanthanide-Doped Upconversion Nanoparticles and their Promising Bioapplication Prospects // *Coord. Chem. Rev.* 2018. V. 364. P. 10–32. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.03.007>
5. Wolfbeis S. An Overview of Nanoparticles Commonly Used in Fluorescent Bioimaging // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. P. 4743–4768. <https://doi.org/10.1039/C4CS00392F>
6. Pominova D.V., Ryabova A.V., Romanishkin I.D., Grachev P.V., Burmistrov I.A., Kuznetsov S.V. Multifunctional Upconversion Nanoparticles Based on NaYbF_4 for Laser Induced Heating, Non-Contact Temperature Sensing and Controlled Hyperthermia with Use of Pulsed Periodic Laser Excitation // *Saratov Fall Meeting 2017: Optical Technologies in Biophysics and Medicine XIX, SPIE*. 2018. P. 334–340. <https://doi.org/10.1117/12.2312484>
7. Weissleder R. A Clearer Vision for in vivo Imaging // *Nat. Biotechnol.* 2001. V. 19. P. 316–317. <https://doi.org/10.1038/86684>
8. Janani K., Gayathri E., Vijayatha V., Ramasubramanian S., Thiyagarajan P. Emission Colour Tuning in $\text{KLnF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ Phosphor // *J. Rare Earths*. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2023.02.014>
9. Arnold M., Katzmann J., Naik A., Görne A. L., Härtling T., George J., Schuster C. Investigations on Electron Beam Irradiated Rare-Earth Doped SrF_2 for Application as Low Fading Dosimeter Material: Evidence for and DFT Simulation of a Radiation-Induced Phase // *J. Mater. Chem. C*. 2022. V. 10. P. 11579–11587. <https://doi.org/10.1039/D2TC01773C>
10. Madirov E.I., Konyushkin V.A., Nakladov A.N., Fedorov P.P., Bergfeldt T., Busko D., Howard I.A., Richards B.S., Kuznetsov S.V., Turshatov A. An up-Conversion Lumiphore with High Quantum Yield and Brightness Based on $\text{BaF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ Single Crystals // *J. Mater. Chem. C*. 2021. V. 9. P. 3493–3503. <https://doi.org/10.1039/D1TC00104C>
11. Yagoub M.Y.A., Swart H.C., Coetsee E. Structural, Surface and Luminescent Properties of $\text{SrF}_2:\text{Eu}$ Annealed Thin Films // *Vacuum*. 2021. V. 191. P. 110362. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110362>
12. Przybylska D., Grzyb T. Synthesis and up-Conversion of Core/Shell $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ Nanoparticles under 808, 975, and 1532 nm Excitation Wavelengths // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 831. P. 154797. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154797>
13. Ryszczyńska S., Grzyb T. NIR-to-NIR and NIR-to-Vis up-Conversion of $\text{SrF}_2:\text{Ho}^{3+}$ Nanoparticles under 1156 nm Excitation // *Methods Appl. Fluoresc.* 2022. V. 10. P. 024001. <https://doi.org/10.1088/2050-6120/ac4999>
14. Richards B.S., Hudry D., Busko D., Turshatov A., Howard I.A. Photon Upconversion for Photovoltaics and Photocatalysis: a Critical Review: Focus Review // *Chem. Rev.* 2021. V. 121. P. 9165–9195. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00034>
15. Radzhabov E.A., Shendrik R.Yu. Upconversion of infrared radiation in Er^{3+} -doped alkaline-earth fluorides // *Opt. Spectrosc.* 2020. V. 128. P. 1752–1757. <https://doi.org/10.1134/S0030400X20110211>
16. Karimov D.N., Demina P.A., Koshelev A.V., Rocheva V.V., Sokovikov A.V., Generalova A.N., Zubov V.P., Khaydukov E.V., Koval'chuk M.V., Panchenko V.Ya. Upconversion Nanoparticles: Synthesis, Photoluminescence Properties, and Applications // *Nanotechnol. Russ.* 2020. V. 15. P. 655–678. <https://doi.org/10.1134/S1995078020060117>
17. Liu X., Ji Q., Hu Q., Li C., Chen M., Sun J., Wang Y., Sun Q., Geng B. Dual-mode Long-Lived Luminescence of Mn^{2+} -Doped Nanoparticles for Multilevel Anticounterfeiting // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. V. 11. P. 30146–30153. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b09612>
18. Li J., Xia D., Gao M., Jiang L., Zhao S., Li G. Invisible Luminescent Inks and Luminescent Films Based on Lanthanides for Anti-Counterfeiting // *Inorg. Chim. Acta*. 2021. V. 526. P. 120541. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120541>
19. Woidasky J., Sander I., Schau A., Moesslein J., Wendler P., Wacker D., Gao G., Kirchenbauer D., Kumar V., Busko D., Howard I.A., Richards B.S., Turshatov A., Wiethoff S., Lang-Koetz C. Inorganic Fluorescent Marker Materials for Identification of Post-Consumer Plastic Packaging // *Resour. Conserv. Recycl.* 2020. V. 161. P. 104976. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104976>
20. Dobretsova E.A., Xia X., Pant A., Lim M.B., De Siena M.C., Boldyrev K.N., Molchanova A.D., Novikova N.N., Klimin S.A., Popova M.N., Chen Y., Majumdar A., Gamelin D.R., Pauzauskie P.J. Hydrothermal synthesis of $\text{Yb}^{3+}:\text{LuLiF}_4$ Microcrystals and Laser Refrigeration of $\text{Yb}^{3+}:\text{LuLiF}_4/\text{Silicon-Nitride}$ Composite Nanostructures // *Laser Photon. Rev.* 2021. V. 15. P. 2100019. <https://doi.org/10.1002/lpor.202100019>

21. *Bloembergen N.* Solid State Infrared Quantum Counters // *Phys. Rev. Lett.* 1959. V. 2. P. 84–85. N. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.2.84>
22. *Ovsyankin V.V., Feofilov P.P.* Mechanism of Summation of Electronic Excitations in Activated Crystals // *JETP Lett.* 1966. V. 3. P. 322–323.
23. *Auzel F.E.* Materials and Devices Using Double-Pumped-Phosphors with Energy Transfer // *Proc. IEEE.* 1973. V. 61. P. 758–786. <https://doi.org/10.1109/PROC.1973.9155>
24. *Madirov E., Busko D., Cardona F.A., Hudry D., Kuznetsov S.V., Konyushkin V.A., Nakladov A.N., Alexandrov A.A., Howard I.A., Richards B.S., Turshatov A.* Comparison of Quantum Yield of Upconversion Nanocrystals Determined by Absolute and Relative Methods // *Adv. Photonics Res.* 2023. V. 4. № 4. P. 2200187. <https://doi.org/10.1002/adpr.202200187>
25. *Monks M.-J., Würth C., Kemnitz E., Resch-Genger U.* Dopant Ion Concentration-Dependent Upconversion Luminescence of Cubic $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ Nanocrystals Prepared by a Fluorolytic Sol–Gel Method // *Nanoscale.* 2022. V. 14. P. 11590–11599. <https://doi.org/10.1039/D2NR02337G>
26. *Kuznetsov S., Ermakova Y., Voronov V., Fedorov P., Busko D., Howard I.A., Richards B.S., Turshatov A.* Upconversion quantum yields of $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ sub-micron particles prepared by precipitation from aqueous solution // *J. Mater. Chem.* 2018. V. 6. P. 598–604. <https://doi.org/10.1039/C7TC04913G>
27. *Kuznetsov S.V., Fedorov P.P.* Morphological Stability of Solid-Liquid Interface during Melt Crystallization of $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ Solid Solutions // *Inorg. Mater.* 2008. V. 44. № 13. P. 1434–1458. <https://doi.org/10.1134/S0020168508130037>
28. *Попов П.А., Федоров П.П.* Теплопроводность фторидных оптических материалов. Брянск: Десяточка, 2012. 210 с.
29. *Popov P.A., Sidorov A.A., Kul'chenkov E.A., Anishchenko A.M., Avetissov I.Ch., Sorokin N.I., Fedorov P.P.* Thermal Conductivity and Expansion of PbF_2 Single Crystals // *Ionics.* 2017. V. 23. № 1. P. 233–239. <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1802-2>
30. *Shannon R.D.* Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 1976. V. 32. P. 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
31. *Федоров П.П., Соболев Б.П.* Концентрационная зависимость параметров элементарных ячеек фаз $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ со структурой флюорита // *Кристаллография.* 1992. Т. 37. № 5. С. 1210–1219.
32. *Попов П.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Конюшкин В.А., Осико В.В., Басиев Т.Т.* Теплопроводность монокристаллов твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ // *Докл. РАН.* 2008. Т. 421. № 2. С. 183–185.