

Фторидные микропорошки для лазерной керамики

**В. А. Маслов, П. П. Федоров, В. В. Воронов, В. В. Щербаков,
Е. В. Чернова, В. В. Осико**

С целью подготовки шихты для синтеза оптической керамики на основе щелочноземельных фторидов, активированных редкоземельными ионами, исследована спонтанная кристаллизация твердых растворов фторидов на основе CaF_2 в щелочных хлоридных растворах-расплавах. Эксперименты проводили в платиновых тиглях на воздухе при $700 - 1100^\circ\text{C}$, насыщение длилось до 15 – 20 часов, после чего растворы охлаждали со скоростью $20 - 500^\circ\text{C}/\text{час}$. Подобраны условия проведения процессов, обеспечивающие получение однофазных образцов твердых растворов в виде порошков с изометрической формой частиц микронных размеров, а также — устранение сростков и крупных частиц неправильной формы.

Ключевые слова: фториды, оптическая керамика, раствор-расплав, флюорит, твердый раствор.

In order to prepare a charge for synthesis of fluoride optical ceramics spontaneous crystallization of CaF_2 doped with rare earth ions in alkaline chloride flux was investigated. The experiments were carried out in platinum crucible under the air at $700 - 1100^\circ\text{C}$. The saturation was proceeding with 15 – 20 hours. Then solutions were cooled by $20 - 500^\circ\text{C}/\text{h}$. The processes for preparation of single-phase solid solutions powders with isometric habit of micron size particles were developed. The elimination of big particles with anomalous shapes was achieved.

Keywords: fluoride, optical ceramics, flux, fluorite, solid solution.

Введение

Одним из наиболее серьезных инновационных достижений последних лет в области лазерных материалов является разработка оксидной лазерной керамики на основе алюмоиттриевого граната и оксида иттрия, по своим спектрально-генерационным характеристикам практически не уступающая монокристаллам [1, 2]. Преимуществами лазерной керамики являются: возможность получения больших образцов, равномерное распределение активатора, улучшенные механические характеристики, относительная дешевизна, возможность получения прозрачных оптических сред в тех случаях, когда выращивание монокристаллов затруднено.

Самостоятельным направлением исследований является получение лазерной фторидной нанокерамики [3 – 5]. Методом горячего прессования порошков получены образцы оптической керамики CaF_2 высокого качества с коэффициентом оптического поглощения на длине волны 1 мкм порядка 10^{-3} м^{-1} [6 – 10]. Как оказалось, решающим фактором

достижения оптического качества керамики являются качество и свойства шихты. Высокая химическая чистота является необходимым, но не достаточным условием достижения результата.

Предварительные исследования показали [3], что необходимым условием получения оптической керамики сложного состава является получение однофазных исходных порошков. Наличие двух (и более) фаз в исходном порошке не позволяет получать керамику оптического качества. Во время проведения горячего прессования процесс химического синтеза, основной стадией которого является твердофазная диффузия, не доходит до конца. Вследствие этого в образцах керамики наблюдается характерная оптическая неоднородность (свилеватость), обусловленная непостоянством показателя преломления, вызванным изменениями химического состава по объему образца.

Исследованы возможности синтеза твердых растворов $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ (где $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, R — редкоземельные элементы (РЗЭ)) методом соосаждения из водных растворов [11 – 13]. Спонтанная

кристаллизация твердых растворов в растворах-расплавах представляется перспективным альтернативным способом получения шихты для синтеза фторидной оптической керамики [14].

Кристаллизация флюорита из раствора в расплаве исследована в работах [15 – 17].

Цель работы — получение порошков фторида кальция, легированных РЗЭ, методом кристаллизации из растворов-расплавов. Порошки, предназначенные для последующего получения фторидной керамики оптического качества, должны обладать фазовой и гранулометрической однородностью.

Методика синтеза

Отрабатывались способы получения порошков фторидов кальция чистых и легированных фторидами РЗЭ, в первую очередь неодима.

Учитывая химическую природу CaF_2 , в первую очередь в качестве растворителей были выбраны расплавы низкоплавких галогенидных солей, в частности, NaF , KF , KCl , NaCl , CaCl_2 , LiCl , LiF и их смеси. Значительный упор был сделан на отработку условий кристаллизации из хлоридных расплавов ввиду легкости удаления растворителя.

Реактивы предварительно высушивали от адсорбционной и кристаллогидратной воды и тщательно перемешивали. Растворение кристаллических образцов CaF_2 проводили при $900 - 1000^\circ\text{C}$ в течение $15 - 20$ ч в платиновых стаканах емкостью $10 - 20 \text{ см}^3$. Редкоземельные ионы вводили в виде фторидов.

После насыщения расплавы охлаждали с различными скоростями до комнатной температуры, что приводило к спонтанной кристаллизации CaF_2 . Регулировку температуры осуществляли с помощью терморегуляторов РИФ – 101.

Микрокристаллы отмывали от следов растворителя в дистиллированной воде и высушивали.

Методики исследований

Для характеристики порошков использовали методы рентгенофазового анализа (РФА), оптической и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (прибор JEOL 5910).

Химический анализ проводили методом энергодисперсионного анализа (EDAX) на электронном микроскопе JEOL 5910.

Фазовый состав порошков определяли методом рентгеновской дифракции. РФА проводили на дифрактометрах ДРОН-4 и УРД-63. Параметры рентгеновских пиков — положение максимума, определение площади и ширины — оценивали с использованием программы “Microcal Origin”.

Оптическую микроскопию осуществляли на микровизоре $\mu\text{Vizo-103}$.

Результаты и обсуждение

В работе исследовали: влияние растворителя, изменение температуры процесса, времени гомогенизации расплава, скорости охлаждения расплава

Таблица 1

Спонтанная кристаллизация CaF_2 в различных растворах-расплавах

№	Состав	Температурный режим, $^\circ\text{C}$, время, ч	Скорость охлаждения, $\text{K}/\text{ч}$	Размер, мм	Габитус
1	$\text{CaCl}_2\text{-KF}$	900, 15	20	0,05 – 0,2	(100)*
2	$\text{CaCl}_2\text{-NaF}$	900, 15	20	0,02 – 0,05	(100), (111) сростки
3	$\text{CaCl}_2\text{-NaF-NaCl}$	900, 15	20	0,05 – 0,5	(111) закругленные ребра, скелетные формы
4	$\text{CaCl}_2\text{-KF-NaCl}$	900, 15	20	0,03 – 0,05	(111) закругленные ребра
5	$\text{CaCl}_2\text{-KF}$	960, 13	100	0,1 – 0,3	(111) скелетные формы
6	$\text{CaCl}_2\text{-KF}$	1020, 16	100	0,04 – 0,1	(111) закругленные ребра
7	$\text{CaCl}_2\text{-KF}$	1200, 5	>100	0,1 – 0,3	(100), (111) сростки, закругленные ребра
8	$\text{CaCl}_2\text{-NaF}$	900, 15	20	0,1 – 0,5	(100), (111) закругленные ребра
9	$\text{CaCl}_2\text{-NaF}$	950, 15	100	0,05 – 0,5	(111) скелетные формы, сростки
10	$\text{CaCl}_2\text{-NaF}$	1000, 5	100	0,03 – 0,5	(111) скелетные и игольчатые формы
11	$\text{CaCl}_2\text{-KF}$	750, 18	>100	0,01 – 0,02	(111)? агрегаты сложные
12	$\text{CaCl}_2\text{-KF}$	900, 2	100	0,01 – 0,05	(111)
13	$\text{CaCl}_2\text{-KF}$	900, 8	10	0,02 – 0,1	(111) закругленные ребра
14	$\text{CaCl}_2\text{-KF}$	1000, 0,5	100	0,02 – 0,5	(111) закругленные ребра
15	$\text{CaCl}_2\text{-KF}$	1000, 5	>100	0,05 – 0,6	(111) закругленные ребра, сростки
16	$\text{CaCl}_2\text{-KF}$	1040, 40 мин	100	0,03 – 0,05	(111) есть сростки
17	$\text{CaCl}_2\text{-NaF}$	900, 2	100	0,02 – 0,1	(111) закругленные ребра, редкие скелетные формы

(100) — кубический габитус; (111) — октаэдрический габитус.

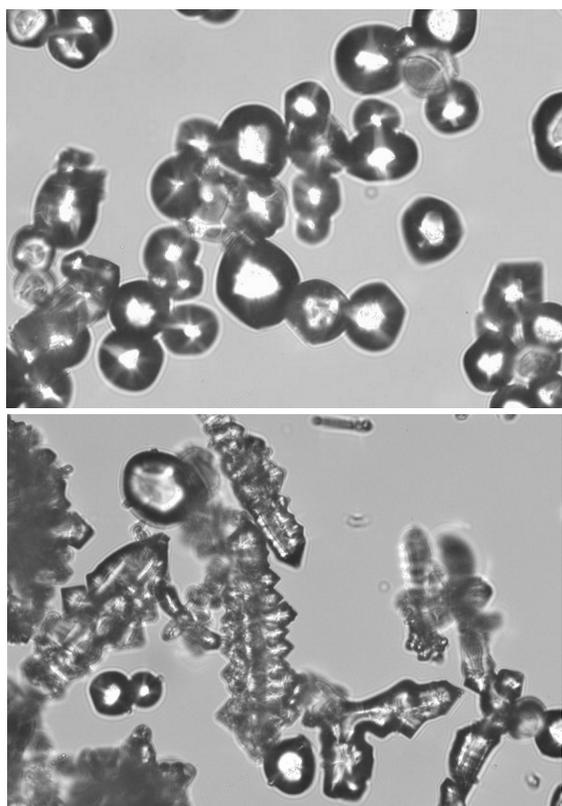


Рис. 1. Оптическая микроскопия микрокристаллов CaF_2 . Размер кадра по горизонтали — 270 мкм.

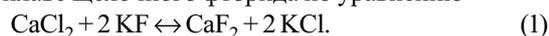
и соотношения компонентов расплава. Эти факторы существенно влияют на морфологию продуктов кристаллизации флюорита из раствора в расплаве [14–17].

Первоначально определили влияние условий спонтанной кристаллизации на морфологию порошков нелегированного фторида кальция.

Результаты экспериментов представлены в табл. 1 и на рис. 1. Установлено, что спонтанные кристаллы CaF_2 образуются во всех растворах-расплавах на основе щелочных фторидов и хлоридов. Удобнее использовать щелочные галогениды, легко растворимые в воде для отделения образовавшихся микрокристаллов CaF_2 . В растворах-расплавах на основе NaCl , KCl , KF и NaF получены спонтанные кристаллы CaF_2 октаэдрического габитуса размером до 1 мм. В зависимости от температуры и скорости охлаждения насыщенных растворов-расплавов размер и габитус микрокристаллов меняется. Закругление граней микрокристалликов, необходимое для более компактной их упаковки в керамической массе, достигается за счет кратковременного повышения температуры растворов-расплавов на 50–100 градусов по окончании спонтанной кристаллизации.

Сравнивая различные щелочные фториды, мы приходим к выводу, что наиболее подходящим расплавом для получения спонтанных кристаллов CaF_2 является KF , менее тугоплавкий по сравнению, в частности, с NaF .

Модифицированным раствор-расплавным способом можно считать способ получения CaF_2 в условиях заместительного фторирования CaCl_2 в расплаве щелочного фторида по уравнению



В случае использования расплава CaCl_2 и расплавов щелочных металлов процесс образования спонтанных кристаллов CaF_2 идет значительно быстрее, чем в водных растворах.

Микрокристаллы CaF_2 октаэдрического габитуса с закругленными ребрами 10–100 мкм образуются воспроизводимо в расплавах CaCl_2 – KF в близком к стехиометрическому соотношению (допускалось 5–7% отклонение от стехиометрии) при температуре 700–1100 °С, скоростях охлаждения 20–500 К/ч. Доля микрокристаллов с нестандартным габитусом (сростки, скелетные образования) обычно составляет менее процента.

Результаты опытов по синтезу легированных кристаллов флюорита суммированы в табл. 2.

При анализе рентгенограмм порошков фторида кальция, легированного неодимом, выращенных из раствора в расплаве, привлекает внимание то обстоятельство, что часто наблюдается набор отражений от двух фаз флюоритовой структуры. Первая фаза имеет параметр решетки $a = 5,465$ – $5,475$ Å — несколько повышенный по сравнению с параметром решетки флюорита (5,463 Å) и, очевидно, отвечает твердому раствору на основе CaF_2 . Вторая фаза, также флюоритовой структуры, имеет больший параметр решетки — около 5,61–5,63 Å. Пример такой рентгенограммы приведен на рис. 2а.

В системе CaF_2 – NdF_3 образуются твердый раствор $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F}_{2+x}$ с предельной концентрацией 44 мол. % ($x = 0,44$) [18]. Зависимость параметра решетки a от состава для этого твердого раствора описывается уравнением

$$a = 5,463 + 0,455x - 0,132x^2 \quad (2)$$

Если воспользоваться этим уравнением для оценки концентрации неодима, вошедшего в твердый раствор на основе флюорита, то получается, что первая фаза соответствует твердому раствору небольшой концентрации (до 2%), а вторая — твердому раствору с концентрацией, близкой к предельной. При этом совершенно непонятным остается концентрационный разрыв между этими фазами. Также аномально низким получается

Спонтанная кристаллизация легированных кристаллов CaF₂

№	Состав	Активатор, вес. %	Температура насыщения, °С; время, ч	Скорость охлаждения, К/ч	Размер, мм	Габитус
1	CaCl ₂ -KF	NdF ₃ , 10	1000; 0,5	100	0,03 – 0,06	(111)
2	CaCl ₂ -KF	NdF ₃ , 15	1000; 0,5	100	0,02 – 0,05	(111)
3	CaCl ₂ -KF	NdF ₃ , 20	1000; 0,5	100	0,01 – 0,03	закругленные ребра (111), (100)
4	CaCl ₂ -NaF	NdF ₃ , 20	1000; 0,5	100	0,02 – 0,05	закругленные ребра (111) округленные ребра, есть сrostки
5	CaCl ₂ -KF	NdF ₃ , 25	1040; 0,5	>100	0,02 – 0,1	(111) округленные ребра, скелетные формы
6	CaCl ₂ -NaF	YbF ₃ , 10	1000; 0,5	100	0,03 – 0,1	(111), (100) округленные ребра, скелетные формы
7	CaCl ₂ -NaF	YbF ₃ , 30	1000; 0,5	75	0,02 – 0,1	(111), (100) округленные ребра, скелетные формы
8	CaCl ₂ -KF	NdF ₃ , 2	1080; 16	100	0,03 – 0,1	(100), (111) сrostки
9	CaCl ₂ -KF	NdF ₃ , 4	1030; 15	80	0,02 – 0,1	(111) округленные ребра, скелетные формы
10	CaCl ₂ -KF	NdF ₃ , 6	925; 15	100	0,02 – 0,2	(111), (100) скелетные формы
11	CaCl ₂ -KF	NdF ₃ , 6	968; 13	100	0,05 – 0,3	(111), (100) скелетные формы
12	CaCl ₂ -KF	NdF ₃ , 6	1020; 16	100	0,05 – 0,2	(111) сrostки
13	CaCl ₂ -KF	NdF ₃ , 8	1000; 15	100	0,03 – 0,3	(111) сrostки
14	CaCl ₂ -NaF	NdF ₃ , 9	950; 0,5	>100	0,02 – 0,04	(111) округленные ребра, дендритные формы
15	CaCl ₂ -NaF	NdF ₃ , 9	950; 0,5	>100		(111) округленные ребра, дендритные формы
16	CaCl ₂ -NaF	NdF ₃ , 9	950; 0,5	>100		(111) округленные ребра
17	CaCl ₂ -NaF	NdF ₃ , 5	950; 0,5	>100		(111) округленные ребра

коэффициент распределения неодима между расплавом и твердым раствором на основе CaF₂.

Это противоречие разрешается с учетом склонности к гидролизу фторида неодима. Первой фазой, образующейся при гидролизе NdF₃, является оксофторид неодима NdOF. Оксофторид неодима имеет структуру, производную от структуры флюорита. Высокотемпературная модификация является

кубической, характеризуется статистическим распределением анионов по кристаллографическим позициям структуры CaF₂. Низкотемпературная модификация характеризуется тригональным искажением решетки типа флюорита. Температура перехода составляет 515 – 527 °С. Описана еще тетрагональная модификация, устойчивость которой связывается с отклонением состава оксофторида от

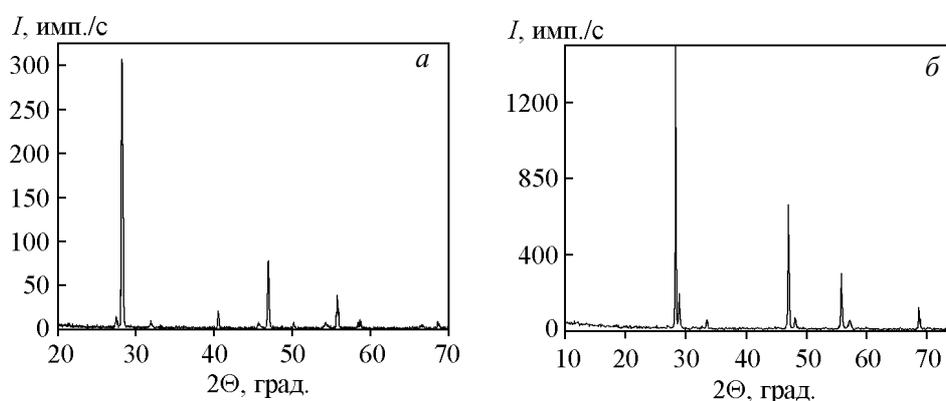


Рис. 2. Рентгенограммы образцов фторида кальция, легированного: *a* – неодимом, опыт Ф-8-5, параметры фаз флюоритовой структуры $a_1 = 5,466 \text{ \AA}$, $a_2 = 5,609 \text{ \AA}$; *b* – иттербием, опыт Ф-11, $a_1 = 5,462 \text{ \AA}$, $a_2 = 5,344 \text{ \AA}$. Спонтанная кристаллизация из раствора в расплаве.

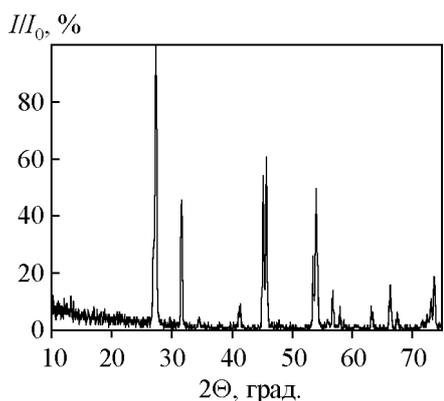


Рис. 3. Рентгенограмма образца NdOF. $\text{CuK}\alpha$ -излучение.

стехиометрического. Параметр решетки кубической модификации NdOF, приведенный к нормальной температуре, составляет $5,636 \text{ \AA}$ [19–21].

В работе [22] описан пирогидролит фторида неодима при нагревании на воздухе при 800°C .

Таблица 3

Индексирование рентгенограммы образца NdOF, синтезированного из раствора NdF_3 в расплаве KCl (опыт Ф-10-13). Параметры индексирования: гексагональная сингония, $a = 3,962(2)$, $c = 19,72(1) \text{ \AA}$, $V = 268,2(2) \text{ \AA}^3$

№	2Θ (эксп.)	d , \AA (эксп.)	Q (эксп.)	hkl	Q (расч.)	ΔQ
1	26,970	3,3033	916,44	0 0 6	925,42	-8,98
2	27,350	3,2583	941,93	0 1 2	952,08	-10,15
3	31,630	2,8265	1251,71	1 0 4	1260,56	-8,85
4	34,540	2,5947	1485,34	Не индексируется (KCl)		
5	41,420	2,1782	2107,68	1 0 7	2108,86	-1,18
6	45,190	2,0049	2487,79	0 1 8	2494,45	-6,65
7	45,700	1,9837	2541,25	1 1 0	2547,78	-6,52
8	53,500	1,7114	3414,26	1 0 10	3419,87	-5,60
9	54,020	1,6962	3475,73	1 1 6	3473,19	2,54
10	56,760	1,6206	3807,57	0 2 4	3808,33	-0,76
11	57,950	1,5901	3955,04	0 1 11	3959,69	-4,65
12	63,180	1,4705	4624,56	1 1 9	4629,97	-5,41
13	66,340	1,4079	5044,94	2 0 8	5042,22	2,72
14	67,540	1,3858	5207,14	1 0 13	5193,58	13,55
15	73,100	1,2935	5976,78	2 1 1	5970,52	6,26

$Q = 10^4/d^2, \text{ \AA}^{-2}$.

Обработка спектра :
Пиков не пропущено

Параметры обработки : Все элементы (Нормализован)
Количество итераций = 5

Эталон :
F MgF2
Ca Wollastonite
Nd NdF3

Элемент	Весовой %	Атомный%
F K	58.21	75.58
Ca K	38.87	23.92
Nd L	2.92	0.50
Итого	100.00	

Обработка спектра :
Пиков не пропущено

Параметры обработки : Все элементы (Нормализован)
Количество итераций = 6

Эталон :
F MgF2
Ca Wollastonite
Nd NdF3

Элемент	Весовой %	Атомный%
F K	63.09	79.61
Ca K	33.01	19.75
Nd L	3.90	0.65
Итого	100.00	

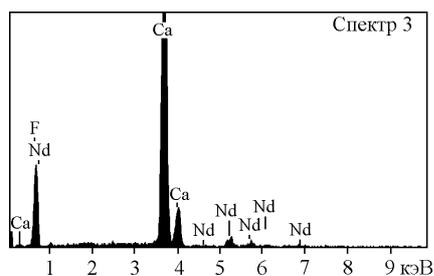
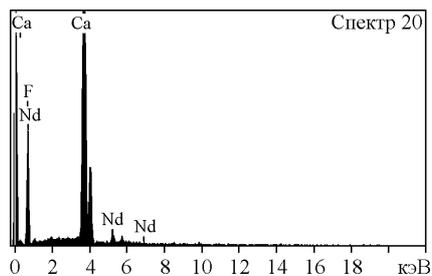
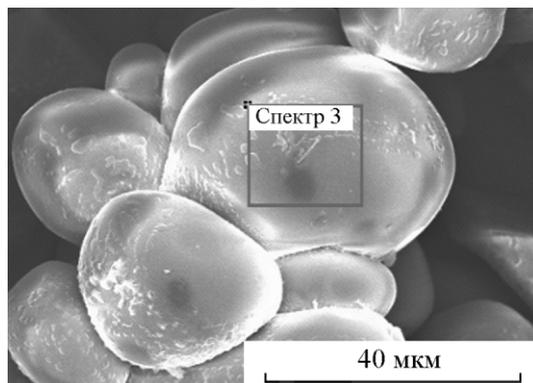
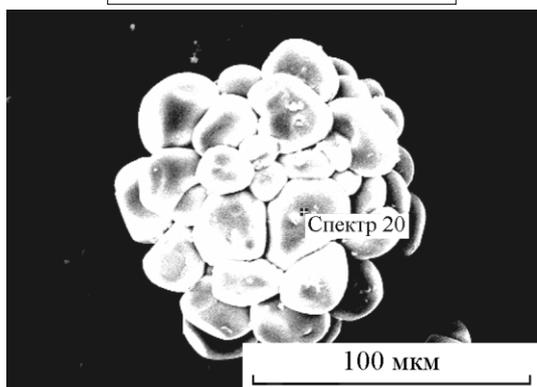


Рис. 4. Результаты анализов и сканирующая электронная микроскопия порошка $\text{CaF}_2 - \text{Nd}^{3+}$ для серии образцов.

Обнаружено, что при нагревании в течение 8 часов образуется тетрагональная модификация оксофторида, 20 ч — кубическая, 24 ч — тригональная.

Аналогичная картина — одновременная кристаллизация двух флюоритовых фаз с различными параметрами решетки — наблюдается и при синтезе из хлоридного расплава флюорита, легированного иттербием (рис. 2б).

Для подтверждения протекания гидролиза трифторидов был проведен эксперимент по кристаллизации фторида неодима из раствора в расплаве KCl в наших условиях. Кристаллической фазой оказалась низкотемпературная тригональная модификация оксофторида неодима (рис. 3, табл. 3).

Процесс гидролиза фторида иттрия также зафиксирован при кристаллизации иттрия из раствора в расплаве KCl. На рентгенограмме образца присутствуют линии тригональной низкотемпературной модификации YOF с параметрами решетки: $a = 3,810(2)$, $c = 18,96(1)$ Å.

Для определения того, входит ли кислород вместе с неодимом в микрокристаллы твердого раствора на основе фторида кальция, были проведены химические анализы методом EDAX.

Результаты анализов и СЭМ порошка $\text{CaF}_2 - \text{Nd}^{3+}$ для серии образцов приведены на рис. 4. Содержание фтора в образцах завышено из-за неточности калибровки. Очень существенно, что не зафиксировано наличие примеси кислорода. Содержание неодима (2 – 3 % от кальция), определенное в результате анализа, соответствует тому, которое получается из данных по параметру решетки с использованием концентрационной зависимости, определенной для твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F}_{2+x}$, образующегося в системе $\text{CaF}_2 - \text{NdF}_3$.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что гидролизованный фторид неодима не растворяется во флюорите, а выпадает в виде отдельной фазы. Этот результат имеет большое положительное значение с точки зрения использования приготовленной таким образом шихты для получения оптической фторидной керамики. Этим определяется и низкий формальный коэффициент распределения неодима между раствором-расплавом и кристаллом.

В ходе отработки условий синтеза порошка $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$ из раствора в хлоридном расплаве после ряда неудачных опытов, дававших частицы неправильной формы, больших размеров и представляющих собой смесь фаз, подобраны условия кристаллизации, обеспечивающие получение гранулометрически однородного порошка. Частицы имеют размеры около 10 – 50 мкм со сглаженными формами огранки и характеризуются удовлетворительной

фазовой и гранулометрической однородностью. Габитус кристаллических образцов кубический {100} или октаэдрический {111}.

Выводы

В результате экспериментов подобраны условия получения кристаллов CaF_2 , легированных неодимом, характеризующихся однофазностью по данным РФА и морфологической однородностью. Микрокристаллы CaF_2 октаэдрического габитуса с закругленными ребрами 10 – 100 мкм образуются воспроизводимо в расплавах $\text{CaCl}_2 - \text{KF}$ в близком к стехиометрическому соотношению (допускалось 5 – 7 % отклонение от стехиометрии) при температуре 700 – 1100 °С, скоростях охлаждения 20 – 500 град./ч.

Работа выполнена в рамках ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России”, ГК №14.740.11.0017 от 01.09.2010 г.

Литература

1. Lu J., Prabhu M., Song J., Li C., Xu J., Ueda K., Kaminskii A., Yagi H., Yanagitani T. Optical properties and highly efficient laser oscillation of Nd:YAG ceramics. *Appl. Phys. B*, 2000, v. 71, p. 469 – 473.
2. Каминский А.А., Акчурин М.Ш., Альшиц В.И. и др. Новые результаты исследования физических свойств нанокристаллической лазерной керамики на основе $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. *Кристаллография*, 2003, т. 48, № 3, с. 562 – 566.
3. Федоров П.П., Осико В.В., Басиев Т.Т., Орловский Ю.В., Дукельский К.В., Миронов И.А., Демиденко В.А., Смирнов А.Н. Оптическая фторидная нанокерамика. *Российские нанотехнологии*, 2007, т. 2, № 5 – 6, с. 95 – 105.
4. 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. РАН. Сер. хим.*, 2008, т. 57, № 5, с. 863 – 872.
5. 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 $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-YbF}_3$ nanoceramics. *Opt. Lett.*, 2008, v. 33, no. 5, p. 521 – 523.
6. 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 CaF_2 . *Докл. РАН*, 2007, т. 412, № 2, с. 185 – 187.
7. 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_2 . *Квантовая электроника*, 2007, т. 37, № 1, с. 27 – 28.

8. 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 субтерагерцовых тепловых акустических фононов в монокристаллах и керамике CaF_2 . Докл. РАН, 2009, т. 424, № 3, с. 326 – 328.
9. Палашов О.В., Хазанов Е.Н., 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.П. Измерение показателей поглощения образцов нанокерамики CaF_2 . РВ. Квантовая электроника, 2009, т. 39, № 10, с. 943 – 947.
10. Акчурина 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.
11. Кузнецов С.В., Яроцкая И.В., Федоров П.П., Воронов В.В., Лаврищев С.В., Басиев Т.Т., Осико В.В. Получение нанопорошков твердых растворов $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ (M = Ca, Sr, Ba; R = Ce, Nd, Er, Yb). Ж. неорг. химии, 2007, т. 52, № 3, с. 364 – 369.
12. Кузнецов С.В., Осико В.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П. Неорганические нанофториды и наноконпозиты на их основе. Успехи химии, 2006, т. 75, № 12, с. 1193 – 1211.
13. Кузнецов С.В., Федоров П.П., Воронов В.В., Самарина К.С., Осико В.В. Синтез порошков $\text{Ba}_4\text{R}_3\text{F}_{17}$ (R — редкоземельные элементы) из водных растворов. Ж. неорг. химии, 2010, т. 55, № 4, с. 536 – 545.
14. Авторское свидетельство № 632653 от 16.02.76 (Ф.К.Волынец, Э.Г.Черневская, И.А.Иванова, Б.Н.Пичугин, Р.Е.Гуревич). Способ получения фторидов щелочноземельных металлов.
15. Степанов И.В., Синокова И.А. Рост кристаллов. Т. 2. М.: Наука, 1959, с. 115 – 119.
16. Elwell D., Sheel H.J. Crystal Growth from High-temperature Solutions. London. Academic Press, 1975, 630 p.
17. Glikin A.E. Effect of flux components on CaF_2 crystal habit. J. of Crystal Growth, 1981, v. 52, p. 98 – 103.
18. Sobolev B.P., Fedorov P.P. Phase diagrams of the $\text{CaF}_2 - (\text{Y, Ln})\text{F}_3$ systems. I. Experimental. J. Less-Common Metals, 1978, v. 60, p. 33 – 46.
19. Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Seltene Erden. V.C3. Springer, Berlin, 1976, 232 p.
20. Muller J.-H., Petzel T., Hormann B., Andersen O. On the rhombohedral-cubic phase transition of solid solutions $\text{ROF}-\text{CaF}_2$ with R = Gd, Tb and Dy. J. Alloys and Compounds, 1997, v. 259, p. 208 – 211.
21. Fergus J.W. Crystal chemistry of neodymium oxyfluoride. Materials Research Bulletin, 1996, v. 31, no. 11, p. 1317 – 1323.
22. Бацанова Л. Р., Подберезская Н.В. Кристаллохимическое изучение пирогидролиза фтористого неодима. Ж. неорг. химии, 1966, т. 11, № 5, с. 987 – 990.

Маслов Владислав Александрович — Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН (г.Таруса, Калужской обл.), кандидат технических наук, заведующий сектором. Специалист в области материаловедения. E-mail: iofran.tarusa1@yandex.ru.

Федоров Павел Павлович — Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН (Москва), доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией. Специалист в области материаловедения; термодинамики; физико-химии и технологии тугоплавких неорганических фторидов, боратов. E-mail: ppf@lst.gpi.ru.

Воронов Валерий Вениаминович — Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН (Москва), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, руководитель сектора. Специалист в области монокристаллов, сегнетоэлектрики, рентгеновской дифракции, структуры кристаллов, нанокристаллов. E-mail: voronov@lst.gpi.ru

Щербаков Вячеслав Викторович — Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН (г.Таруса, Калужской обл.), кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области космического материаловедения. E-mail: iofran.tarusa1@yandex.ru.

Чернова Елена Владимировна — Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН (г. Москва), ведущий программист. Специалист в области обработки информации, обработки изображений, спектроскопии. E-mail: helench@lst.gpi.ru.

Осико Вячеслав Васильевич — Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН (г. Москва), академик РАН, руководитель НЦЛМТ ИОФ РАН. Специалист в области материаловедения. E-mail: osiko@lst.gpi.ru.