



**You have downloaded a document from  
RE-BUŚ  
repository of the University of Silesia in Katowice**

**Title:** Detekcja bezołowiowych nanokryształów fluorkowych rozproszonych w materiałach zol-żelowych przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej oraz metod mikroskopowych i spektroskopowych

**Author:** Natalia Pawlik

**Citation style:** Pawlik Natalia. (2019). Detekcja bezołowiowych nanokryształów fluorkowych rozproszonych w materiałach zol-żelowych przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej oraz metod mikroskopowych i spektroskopowych. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



**UNIwersYTET ŚLĄSKI**  
**WYDZIAŁ MATEMATYKI, FIZYKI I CHEMII**  
**INSTYTUT CHEMII**



**ROZPRAWA DOKTORSKA**

**Detekcja bezołowiowych nanokryształów fluorkowych rozproszonych  
w materiałach zol-żelowych przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej  
oraz metod mikroskopowych i spektroskopowych**

mgr Natalia Pawlik

Promotor: prof. dr hab. Wojciech Pisarski

Katowice 2019





NARODOWE  
CENTRUM  
NAUKI

Niniejsza praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego  
finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (OPUS)

nr 2016/23/B/ST8/01965

*„Detekcja nanokryształów fluorkowych rozproszonych w materiałach zol-żelowych  
przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej oraz metod mikroskopowych  
i spektroskopowych”.*





*Pragnę złożyć serdeczne podziękowania  
**Panu prof. dr hab. Wojciechowi Pisarskiemu**  
za opiekę merytoryczną oraz okazaną życzliwość*

*Wyrazy wdzięczności kieruję także do  
**Pani dr Barbary Szpikowskiej-Sroki**  
za wieloletnią owocną współpracę naukową, a także nieocenione wsparcie*

*Dziękuję również  
**Pani dr Marcie Kuwik** oraz **Pani mgr inż. Agacie Górny**  
za miłą atmosferę, ogromną motywację oraz liczne dyskusje  
o bardziej bądź mniej naukowym charakterze*

*Serdeczne podziękowania składam również  
**Panu dr hab. prof. UŚ Tomaszowi Goryczce** za przeprowadzenie pomiarów metodą  
rentgenowskiej analizy fazowej, a także **Panu prof. dr hab. Józefowi Lelątko** oraz  
**Panu dr Maciejowi Zubko** za wykonanie zdjęć mikroskopowych*

*Szczególne podziękowania pragnę złożyć  
moim kochanym **Rodzicom**  
za nieocenione wsparcie oraz wiarę*

*Pracę dedykuję mojej ukochanej **Babci**  
niewymownie dumnej z każdego, nawet najmniejszego mojego sukcesu,  
której opiekę płynącą z Nieba dostrzegam każdego dnia*

## Spis treści

<b>1. WPROWADZENIE .....</b>	<b>7</b>
<b>2. PRZEGLĄD LITERATURY.....</b>	<b>9</b>
<b>2.1. Dwufazowe materiały amorficzno-krystaliczne .....</b>	<b>9</b>
2.1.1. Charakterystyka ogólna .....	9
2.1.2. Nukleacja i krystalizacja faz fluorkowych w matrycach amorficznych.....	12
<b>2.2. Właściwości nanokryształów fluorkowych MF<sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Ba) oraz MF<sub>3</sub> (M = Y, La, Gd).....</b>	<b>23</b>
2.2.1. Charakterystyka faz fluorkowych typu MF <sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Ba).....	23
2.2.2. Charakterystyka faz fluorkowych typu MF <sub>3</sub> (M = Y, La, Gd) .....	27
2.2.3. Nanokryształy MF <sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Ba) oraz MF <sub>3</sub> (M = Y, La, Gd) w materiałach dwufazowych.....	36
<b>2.3. Spektroskopia jonów Eu<sup>3+</sup> w materiałach dwufazowych .....</b>	<b>59</b>
<b>3. CEL I ZAKRES PRACY .....</b>	<b>80</b>
<b>4. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA .....</b>	<b>82</b>
4.1. Synteza materiałów zol-żelowych .....	82
4.2. Metodyka badań .....	85
4.3. Wpływ składu jakościowego na efektywność migracji jonów Eu <sup>3+</sup> do sieci krystalicznych nanokryształów fluorkowych .....	87
4.4. Badania procesu transformacji zoli krzemionkowych w amorficzno-krystaliczne materiały zol-żelowe.....	91
4.5. Detekcja nanokryształów fluorkowych w dwufazowych materiałach zol-żelowych ....	102
4.5.1. Nanokryształy fluorkowe typu MF <sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Ba).....	103
4.5.1.1. Rentgenowska analiza fazowa XRD oraz mikroskopia HR-TEM.....	103
4.5.1.2. Spektroskopia optycznie aktywnych jonów Eu <sup>3+</sup> .....	110
4.5.2. Nanokryształy fluorkowe typu MF <sub>3</sub> (M = Y, La, Gd).....	122
4.5.2.1. Rentgenowska analiza fazowa XRD oraz mikroskopia HR-TEM.....	122
4.5.2.2. Spektroskopia optycznie aktywnych jonów Eu <sup>3+</sup> .....	130
<b>5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI .....</b>	<b>143</b>
<b>6. LITERATURA.....</b>	<b>147</b>
<b>7. DORÓBEK NAUKOWY .....</b>	<b>163</b>

# 1. Wprowadzenie

---

Na przestrzeni ostatnich lat odnotowano dynamiczny rozwój badań nad syntezą materiałów optycznych na bazie nanokryształów fluorkowych dedykowanych do potencjalnych zastosowań w szeroko rozumianej optoelektronice [1]. Szczególnie zainteresowanie kryształami fluorkowymi jest efektem ich niewątpliwych zalet, m.in. wysokiego stopnia transparentności w szerokim zakresie promieniowania od ultrafioletu do podczerwieni, szerokich przedziałów energetycznych pasm wzbronionych (zazwyczaj powyżej 10 eV) oraz stosunkowo niskich współczynników załamania światła [2, 3]. Dodatkowym atutem kryształów fluorkowych są ich niskie energie fononowe mieszczące się najczęściej w zakresie od  $400\text{ cm}^{-1}$  do  $500\text{ cm}^{-1}$ , co czyni je doskonałymi ośrodkami dla optycznie aktywnych jonów ziem rzadkich [4]. Mając na uwadze powyższe właściwości, kryształy fluorkowe domieszkowane jonami ziem rzadkich posiadają szereg cech wysoce pożądanых w układach optycznych przeznaczonych dla optoelektroniki. Zastosowanie syntetycznych fluorków w optyce sięga 1960 roku, kiedy to monokryształ  $\text{U}^{3+}:\text{CaF}_2$  został użyty w konstrukcji lasera [5]. Z czasem obok hodowli monokryształów fluorkowych metodami Czochralskiego i Bridgman'a-Stockbarger'a [6-9], opracowano także techniki otrzymywania kryształów fluorkowych w skali mikro- i nanometrycznej, w tym metodę hydrotermalną [10, 11], współstrącania [12, 13], solwotermalną [14, 15] oraz mikroemulsyjną [16, 17]. W toku prowadzonych dalej badań dowiedziono, że już niewielkie modyfikacje w morfologii nanokryształów fluorkowych znacząco wpływają na zmianę ich właściwości optycznych, elektrycznych oraz magnetycznych. Wzrost nanokryształów fluorkowych odbywający się w sposób kontrolowany otwiera zatem szereg nowych możliwości ich zastosowań praktycznych [18-21]. Z tego też względu szczególnie istotnym zagadnieniem jest detekcja oraz charakterystyka otrzymywanych nanokryształów fluorkowych, możliwe w realizacji przy użyciu zespołu technik badawczych, w tym dyfrakcji rentgenowskiej, metod obrazowania mikroskopowego, jak również spektroskopii w dalekiej podczerwieni.

Aktualnie jednym z czołowych kierunków rozwoju inżynierii materiałów przeznaczonych do zastosowań w optoelektronice jest opracowanie metod syntezy transparentnych materiałów amorficzno-kryształicznych aktywowanych jonami ziem

rzadkich. Wskazana grupa materiałów stanowi klasę innowacyjnych układów optycznych zawierających nanokryształy fluorkowe rozproszone w matrycach amorficznych, cechujących się wysoką odpornością chemiczną i mechaniczną, a także wydajną luminescencją domieszek optycznie aktywnych [22-25]. Tlenkowo-fluorkowe materiały szklano-ceramiczne otrzymywane są powszechnie w toku kontrolowanej obróbki cieplnej szkieł tlenkowych uzyskiwanych konwencjonalną metodą wysokotemperaturowego wytopu [26-30]. Alternatywną metodą syntezy materiałów amorficzno-krystalicznych jest technologia zol-żel realizowana poprzez przebieg reakcji polikondensacji w fazie ciekłej. Mając na uwadze, że obróbka termiczna materiałów zol-żelowych przeprowadzana w celu krystalizacji faz fluorkowych odbywa się w temperaturach znacznie niższych niż topienie składników szkłotwórczych, technologia zol-żel stanowi szczególnie atrakcyjną metodę otrzymywania dwufazowych materiałów amorficzno-krystalicznych do zastosowań w optoelektronice [31-34].

Spośród jonów ziem rzadkich stosowanych jako domieszki optycznie aktywne w dwufazowych materiałach amorficzno-krystalicznych, szczególnym zainteresowaniem cieszą się trójwartościowe jony  $\text{Eu}^{3+}$ . Materiały optyczne domieszkowane jonami  $\text{Eu}^{3+}$  są powszechnie stosowane jako czerwone emitery, m.in. w lampach fluorescencyjnych [35], wzmacniaczach optycznych [36] oraz diodach elektroluminescencyjnych LED [37]. Poza technologicznym aspektem aplikacyjnym, jony  $\text{Eu}^{3+}$  z powodzeniem stosowane są także w charakterze sond spektroskopowych, co wynika z natury wewnątrz-konfiguracyjnych przejść elektronowych typu  $4f^6-4f^6$  [38, 39]. W tym aspekcie szczególną rolę pełni współczynnik intensywności luminescencji R/O (ang. *red-to-orange*), definiowany jako stosunek intensywności pasma odpowiadającego przejściu  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  o naturze dipolowo-elektrycznej do intensywności pasma związanego z przejściem dipolowo-magnetycznym  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ . Z tego też względu profil luminescencyjny jonów  $\text{Eu}^{3+}$  wraz z rentgenowską analizą fazową oraz badaniami spektroskopii w podczerwieni, a także obrazowaniem mikroskopowym pozwalają na przeprowadzenie pełnej charakterystyki związanej z zachodzącymi zmianami strukturalnymi podczas transformacji materiałów amorficznych w dwufazowe materiały amorficzno-krystaliczne. Niniejsza praca doktorska poświęcona jest tym zagadnieniom.

## 2. Przegląd literatury

---

### 2.1. Dwufazowe materiały amorficzno-krystaliczne

#### 2.1.1. Charakterystyka ogólna

Dwufazowe materiały amorficzno-krystaliczne stanowią klasę materiałów kompozytowych, zawierających jedną bądź kilka faz krystalicznych rozproszonych w matrycy amorficznej. Otrzymywanie materiałów dwufazowych odbywa się poprzez przeprowadzenie obróbki termicznej wyjściowych materiałów amorficznych w sposób kontrolowany, ze szczególnym uwzględnieniem temperatury i czasu procesu [40]. Materiały dwufazowe cechują się podwyższonymi w stosunku do wyjściowych matryc amorficznych właściwościami mechanicznymi, termicznymi oraz chemicznymi, sprawiając, że nie sposób przecenić różnorodności ich praktycznych zastosowań. Materiały dwufazowe cechują się zazwyczaj niewielką rozszerzalnością cieplną, wykazując niewielkie zmiany wymiarowe wskutek zmian temperatury. Badania nad rozszerzalnością cieplną prowadzono już w 1951 roku dla materiałów szklano-ceramicznych zawierających agregaty  $\beta$ -eukryptytu otrzymanych podczas obróbki termicznej szkielek LAS ( $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ). Udowodniono, że kryształy  $\beta$ -eukryptytu wykazują ujemną rozszerzalność cieplną, która skutecznie kompensuje dodatnią rozszerzalność termiczną matrycy szklistej. Obserwacja ta skupiła uwagę wielu grup badawczych, otwierając tym samym perspektywę projektowania materiałów o zbliżonym do zera współczynniku rozszerzalności termicznej. Z tego też względu materiały dwufazowe znalazły zastosowanie w projektowaniu elementów nośnych układów elektronicznych [41, 42]. Z uwagi na wysoką biogodność z tkankami ludzkimi oraz podwyższone parametry wytrzymałościowe w stosunku do szkielek bioaktywnych (zawierających najczęściej w składzie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  oraz  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), materiały dwufazowe są coraz szerzej stosowane w implantologii oraz protetyce. Wskazane materiały mogą znaleźć zastosowanie w medycynie zarówno jako tworzywa stymulujące i przyspieszające naturalny wzrost tkanki kostnej, bądź też zastępujące tkankę kostną [43-45]. Ponadto materiały dwufazowe domieszkowane optycznie czynnymi jonami ziem rzadkich stały się kluczowe w rozwoju współczesnej optoelektroniki, ponieważ częściowemu wbudowaniu jonów ziem rzadkich w niskofononowy ośrodek krystaliczny towarzyszy wzmocnienie charakterystycznych pasm luminescencyjnych. W konsekwencji

materiały dwufazowe aktywowane optycznie czynnymi jonami ziem rzadkich znalazły zastosowanie w konstrukcji wzmacniaczy optycznych [46-49], komórek solarnych [50-53], światłowodów [54-56], diod elektroluminescencyjnych LED [57-60], termometrów optycznych [61-63], czy też scyntylatorów [64-66].

Mimo, iż materiały amorficzno-kryształiczne zyskały szczególne uznanie dopiero w ostatnim stuleciu, w praktyce wskazana klasa materiałów towarzyszy działalności człowieka od wielu tysiącleci, ponieważ już w epoce kamienia łupanego powszechnie stosowanym surowcem do wyrobu narzędzi był obsydian. Niejednorodność materiałów szklano-ceramicznych spowodowana obecnością faz kryształicznych rozproszonych w obrębie matrycy szkła uznawana była przez wiele stuleci za znaczący mankament wykluczający możliwość ich praktycznego zastosowania. Z uwagi na powyższe czynniki obszar zastosowań materiałów szklano-ceramicznych przez stulecia był ograniczany wyłącznie do aspektów dekoracyjnych. Przełom przyniosło odkrycie dokonane przez amerykańskiego chemika Stanleya Donalda Stookey'a w latach 50-tych XX wieku podczas badań prowadzonych nad szklami światłoczułymi w Corning Glass World w Nowym Jorku [67-70]. Efektem wieloletnich prac amerykańskiego naukowca było doniesienie, że obróbka termiczna badanych szkieł spowodowała utratę ich transparentności, tworząc polikryształiczne materiały ceramiczne o wysokiej wytrzymałości mechanicznej. Odkrycie Stookey'a zainspirowało wiele grup badawczych z całego świata, co w efekcie przyczyniło się do intensywnego rozwoju badań nad materiałami szklano-ceramicznymi. Badania prowadzone w tej dziedzinie od lat 80-tych XX wieku koncentrują się na syntezie materiałów dwufazowych zawierających rozproszone w matrycy amorficznej kryształy fluorkowe o wymiarach w zakresie od 10 nm do 30 nm ze względu na niwelowanie efektów związanych z rozpraszaniem padającego na nie światła [71].

W 1993 roku Y. Wang i J. Ohwaki po raz pierwszy opisali w literaturze metodę otrzymywania transparentnych tlenkowo-fluorkowych materiałów szklano-ceramicznych domieszkowanych jonami ziem rzadkich, tj.  $\text{Er}^{3+}$  i  $\text{Yb}^{3+}$  [72]. Wyjściowe szkło o składzie  $30\text{SiO}_2\text{-}15\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}24\text{PbF}_2\text{-}20\text{CdF}_2\text{-}10\text{YbF}_3\text{-}1\text{ErF}_3$  (% mol) poddano wówczas kontrolowanej obróbce termicznej w temperaturze  $470^\circ\text{C}$  wskutek czego w matrycy szklistej nastąpiła krystalizacja fazy  $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ , a wielkość krystalitów została oszacowana na 20 nm. Autorzy dowiedli, że obecność kryształicznej fazy fluorkowej znacznie zwiększa wydajność konwersji energii w górę zachodzącej z udziałem jonów  $\text{Er}^{3+}$  oraz  $\text{Yb}^{3+}$ , natomiast matryca szklista zapewnia wysoką odporność mechaniczną i chemiczną otrzymanego materiału. Prowadzone z czasem badania w wielu innych kręgach naukowych potwierdziły wnioski

wyciągnięte przez Wanga i Ohwaki. Dowiedziono także, że w budowaniu jonów ziem rzadkich w sieć krystaliczną faz fluorkowych towarzyszy znaczny wzrost intensywności pasm luminescencyjnych oraz redukcja ich szerokości połówkowych, jak również wydłużenie czasów życia poziomów wzbudzonych. W tym aspekcie istotną rolę odgrywa energia drgań sieci krystalicznej, ponieważ wraz z jej spadkiem wzrasta prawdopodobieństwo przejść o charakterze promienistym prowadząc w efekcie do wzmocnienia pasm luminescencyjnych. Deklarowane w literaturze wartości energii fononowych wybranych faz fluorkowych zestawiono w Tabeli 1.

**Tabela 1.** Energie fononowe wybranych faz fluorkowych.

Lp.	Faza fluorkowa	$h\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Literatura
1.	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	603	[73]
2.	$\text{LiYF}_4$	570	[74]
3.	$\text{LiGdF}_4$	570	[75]
4.	$\text{BaYF}_5$	470	[76]
5.	$\text{CaF}_2$	466	[77]
6.	$\text{LiYbF}_4$	460	[78]
7.	$\text{BaGdF}_5$	457	[74]
8.	$\text{NaLuF}_4$	400	[79]
9.	$\text{Ba}_2\text{GdF}_7$	400	[80]
10.	$\text{Sr}_2\text{GdF}_7$	400	[81]
11.	$\text{NaGdF}_4$	400	[82]
12.	$\text{CdF}_2$	370	[83]
13.	$\text{SrF}_2$	366	[77]
14.	$\beta\text{-NaYF}_4$	360	[84]
15.	$\text{GdF}_3$	360	[85]
16.	$\text{YF}_3$	358	[86]
17.	$\text{LaF}_3$	350	[87]
18.	$\text{BaF}_2$	319	[77]
19.	$\beta\text{-NaLaF}_4$	290	[88]
20.	$\text{PbF}_2$	250	[89]

Spośród przedstawionych w Tabeli 1 fluorkowych faz krystalicznych najniższą energią fononową bliską  $250 \text{ cm}^{-1}$  charakteryzuje się faza  $\text{PbF}_2$ . Mimo tej niewątpliwie korzystnej właściwości, otrzymywanie materiałów optycznych na bazie  $\text{PbF}_2$  niezbyt dobrze wpisuje się w koncepcję zielonej chemii, na którą ukierunkowane są współczesne technologie. W konsekwencji obserwuje się powszechną tendencję do ograniczenia produkcji



materiałów optycznych na bazie związków ołowiu i innych metali ciężkich, które wykazują szkodliwy wpływ na zdrowie człowieka, jak i otaczające środowisko [90].

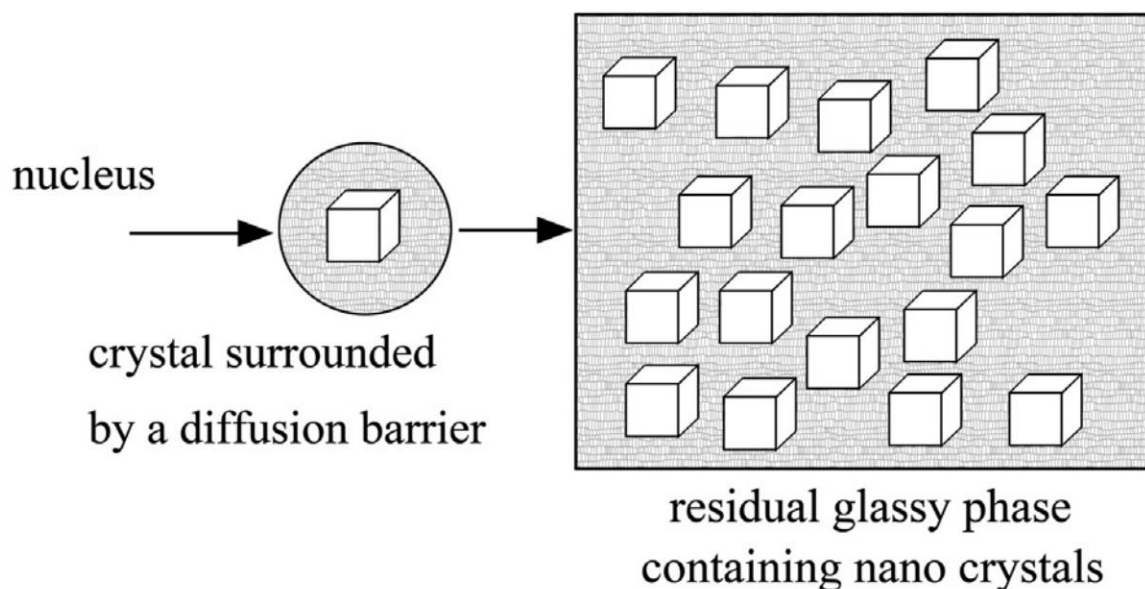
Metoda wysokotemperaturowego topienia jest aktualnie najszerzej stosowaną techniką docelowego otrzymywania tlenkowo-fluorkowych materiałów szklano-ceramicznych. Alternatywną metodą otrzymywania analogicznych materiałów dwufazowych jest niskotemperaturowa technologia zol-żel. Metoda ta opiera się na przeprowadzeniu reakcji hydrolizy, kondensacji oraz polikondensacji w fazie ciekłej prekursorów metaloorganicznych najczęściej w temperaturze pokojowej. Przebiegające wówczas reakcje chemiczne prowadzą do utworzenia zolu, natomiast rozbudowie sieci przestrzennej towarzyszy utrata początkowej płynności układu, czego efektem jest otrzymanie żelu. Jego suszenie ma na celu usunięcie pozostałości wody oraz rozpuszczalników organicznych użytych podczas syntezy, jak również ewentualnych pozostałości nieprzereagowanego prekursora z porowatej sieci żelu. Wskutek przeprowadzonego suszenia otrzymywany jest materiał, powszechnie nazywany kserożelem [91]. Krystalizacja fazy fluorkowej w materiałach zol-żelowych jest możliwa ze względu na wprowadzenie do układu reakcyjnego we wstępnych etapach syntezy odczynnika fluorującego, którego rolę najczęściej pełni kwas trifluorooctowy (TFA). Z uwagi na możliwość prowadzenia syntezy zol-żelowej już w temperaturze pokojowej oraz dalszej obróbki termicznej kserożeli w temperaturach znacznie niższych niż wytop składników szkłotwórczych, ryzyko ulotnienia komponentów fluorkowych jest znacznie mniejsze co z punktu widzenia efektywnej krystalizacji frakcji fluorkowych czyni metodę zol-żel szczególnie korzystną [92-94].

### **2.1.2. Nukleacja i krystalizacja faz fluorkowych w matrycach amorficznych**

Proces krystalizacji przebiegający w matrycach amorficznych opiera się na prawach opisujących krystalizację cieczy przechłodzonych, które to stanowiły przedmiot wieloletnich badań prowadzonych przez G. Tammanna. W opisie krystalizacji Tammann uwzględnił dwa kluczowe parametry mające bezpośredni wpływ na mikrostrukturę kryształów: pierwszym z owych parametrów jest szybkość tworzenia się nowych zarodków krystalizacji, natomiast drugi odnosi się do szybkości wzrostu poszczególnych krystalitów. Wówczas, gdy szybkość tworzenia nowych zarodków krystalizacji w matrycy amorficznej przewyższa szybkość przyrostu jednostkowych krystalitów, otrzymany materiał dwufazowy cechuje się obecnością licznych kryształów o stosunkowo niewielkiej

średnicy. Materiał dwufazowy zawierający w matrycy amorficznej nieliczne, lecz dobrze wykształcone kryształy, jest efektem zdominowania procesu krystalizacji przez wzrost jednostkowych kryształów. Zarówno szybkość tworzenia nowych zarodków krystalizacji, jak i szybkość przyrostu poszczególnych kryształów są uwarunkowane temperaturą obróbki cieplnej wyjściowych materiałów, dlatego też ścisła kontrola warunków temperaturowych pozwala na skuteczne manipulowanie mikrostrukturą otrzymywanych materiałów dwufazowych [22].

Krystalizacja w obrębie matrycy amorficznej może się odbyć w sposób samoczynny, bądź też wskutek wprowadzenia do matrycy macierzystej zarodków krystalizacji. Pierwszy z przypadków określany jest mianem krystalizacji homogenicznej, a wizualizację wskazanego rodzaju krystalizacji przedstawiono na Rys. 1.

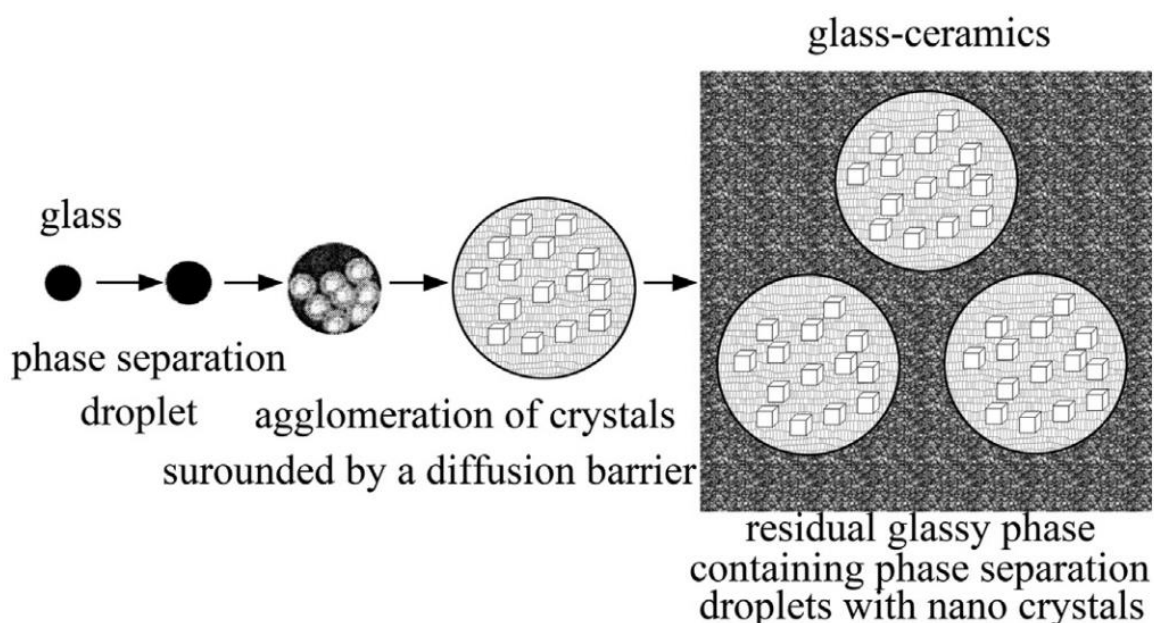


**Rys. 1.** Krystalizacja homogeniczna zachodząca wewnątrz matrycy amorficznej [22].

Krystalizacja heterogeniczna ma miejsce wówczas, gdy wzrost fazy krystalicznej jest inicjowany wprowadzeniem do amorficznej matrycy macierzystej zarodków krystalizacji. Mogą one zostać wprowadzone do matrycy macierzystej zarówno w sposób intencjonalny (w postaci odpowiednich związków chemicznych, np. fluorków metali), bądź też przypadkowy (głównie w formie zanieczyszczeń, np. kurzu).

Krystalizacja fazy fluorkowej zachodząca w matrycy szkieł otrzymywanych metodą wysokotemperaturowego topienia jest procesem kontrolowanym dyfuzyjnie i odbywa się powyżej temperatury zeszklenia ( $T_g$ ). Z uwagi na utworzenie bariery

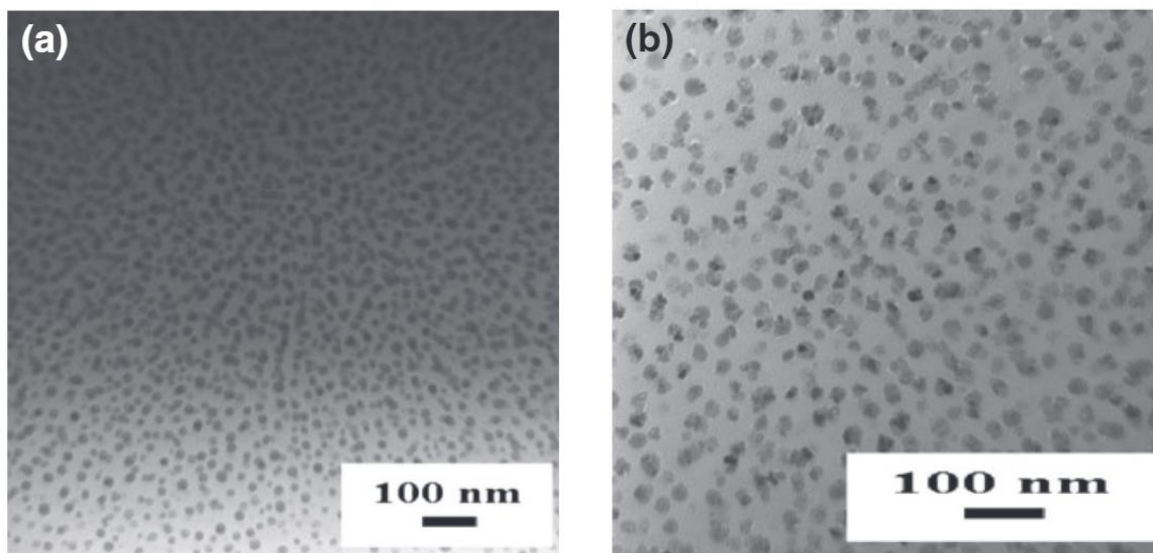
dyfuzyjnej wokół kryształów fluorkowych z reguły nie obserwuje się ich znacznego wzrostu podczas wydłużania procesu obróbki cieplnej. Jej efektem najczęściej jednak jest redystrybucja jonów wewnątrz sieci krystalicznej, bądź dalsze przemiany fazowe prowadzące do powstania innych odmian polimorficznych. Istotnym etapem w kontekście krystalizacji faz fluorkowych jest chłodzenie stopionej mieszaniny składników szkłotwórczych, podczas którego następuje separacja fazowa polegająca na ukształtowaniu obszarów wzbogaconych w komponenty tlenkowe oraz fluorkowe. Schłodzenie stopionej mieszaniny składników szkłotwórczych prowadzi do otrzymania szkła, jednakże ich ponowna obróbka termiczna wywołuje krystalizację fazy fluorkowej w amorficznej matrycy szkła. Mechanizm powyższego procesu ilustruje Rys. 2.



**Rys. 2.** Mechanizm krystalizacji fazy fluorkowej w szklach otrzymywanych konwencjonalną metodą wysokotemperaturowego topienia [22].

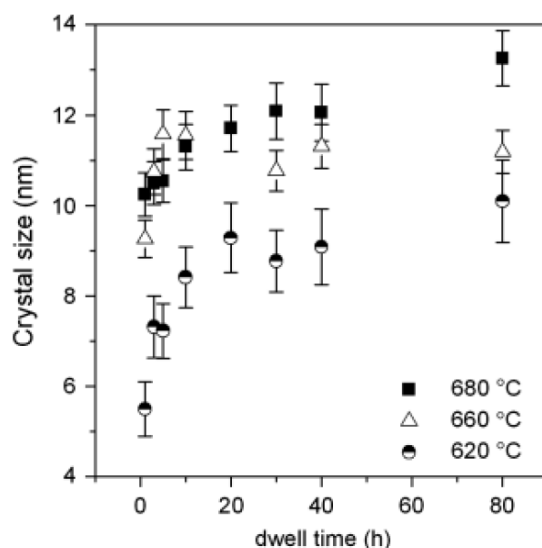
Proces separacji fazowej został potwierdzony dla szkła o składzie ( $55\text{SiO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}15\text{Na}_2\text{O-}10\text{LaF}_3$ ): $0,5\%\text{Eu}_2\text{O}_3$  (% mol) otrzymanego przez A. de Pablos-Martín i współpracowników poprzez topienie składników szkłotwórczych w temp.  $1600^\circ\text{C}$  w czasie 90 minut [95]. Zdjęcie mikroskopowe TEM (ang. *Transmission Electron Microscopy*) otrzymanego szkła ujawniło obecność obiektów sferycznych o średnicy około 25 nm (Rys. 3a). Na podstawie badań rentgenowskiej analizy fazowej wykazano, że otrzymane szkło jest w pełni amorficzne, co tym samym potwierdziło, że zarejestrowane obiekty sferyczne nie obrazują fazy krystalicznej, a jedynie obszary wzbogacone w  $\text{LaF}_3$ .

Dopiero przeprowadzona w temp. 620°C obróbka termiczna szkła wywołała krystalizację fazy LaF<sub>3</sub>. Średnica uzyskanych wówczas krystalitów została oszacowana na około 20 nm (Rys. 3b).

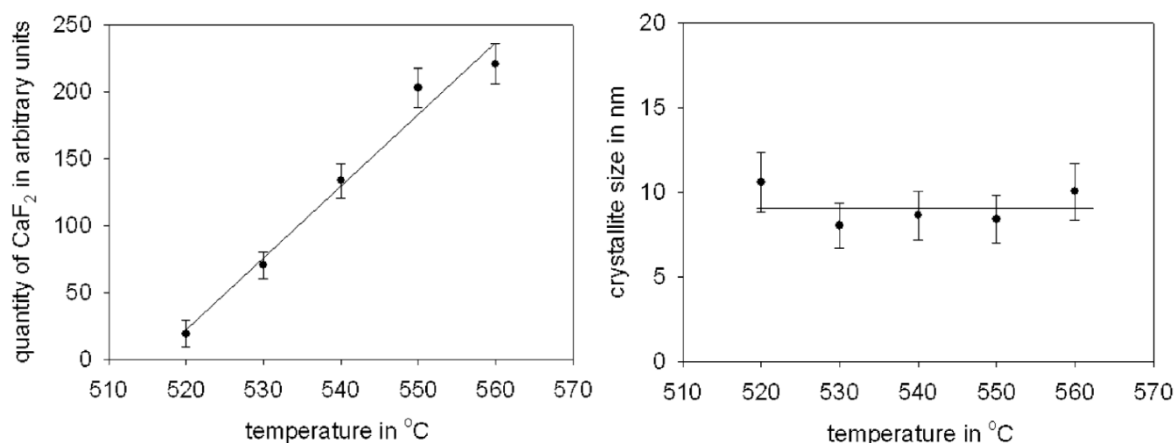


**Rys. 3.** Zdjęcie mikroskopowe TEM: a) szkła o składzie  $(55\text{SiO}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3-15\text{Na}_2\text{O}-10\text{LaF}_3):0,5\% \text{Eu}_2\text{O}_3$  (% mol.) oraz b) materiału szklano-ceramicznego otrzymanego podczas kontrolowanej obróbki cieplnej w temp. 620°C [96].

Mechanizm kontrolowanego dyfuzyjnie wzrostu kryształów został potwierdzony w innych badaniach prowadzonych przez A. de Pablos-Martín i współpracowników dla fazy LaF<sub>3</sub> krystalizującej w szklach o składzie  $55\text{SiO}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3-15\text{Na}_2\text{O}-10\text{LaF}_3$  (% mol) [96]. Wielkość krystalitów LaF<sub>3</sub> została zbadana w funkcji temperatury (620°C, 660°C, 680°C) oraz czasu prowadzenia obróbki cieplnej (od 1 godz. do 80 godz.) wyjściowych szkieł. Relacja wyznaczonych w oparciu o równanie Scherrera wielkości kryształów LaF<sub>3</sub> w funkcji temperatury i czasu obróbki cieplnej została przedstawiona na Rys. 4. Przeprowadzone badania jednoznacznie potwierdziły, że wydłużenie czasu obróbki termicznej nie wpływa znacząco na wzrost wielkości kryształów LaF<sub>3</sub>, co tym samym wskazuje na utworzenie bariery dyfuzyjnej na ich powierzchni skutecznie hamującej ich dalszy wzrost. Mechanizm kontrolowanego dyfuzyjnie wzrostu kryształów fluorkowych znalazł także potwierdzenie w badaniach prowadzonych przez C. Rüssela dla CaF<sub>2</sub> krystalizującego w szklach o składzie  $(100-x)(9,9\text{Na}_2\text{O}-8,8\text{K}_2\text{O}-12,1\text{CaO}-6,6\text{Al}_2\text{O}_3-62\text{SiO}_2)(x\text{CaF}_2)$  (% mol) [97].



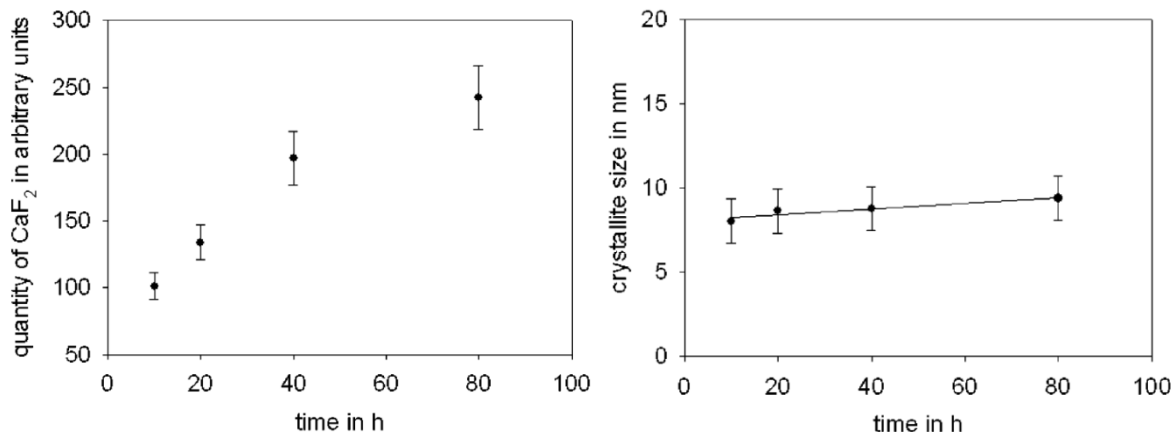
**Rys. 4.** Zależność wielkości otrzymanych kryształów  $\text{LaF}_3$  w funkcji czasu i temperatury wyjściowych szkieł o składzie  $55\text{SiO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}15\text{Na}_2\text{O}\text{-}10\text{LaF}_3$  (% mol) [96].



**Rys. 5.** Zależność ilości powstającej frakcji krystalicznej  $\text{CaF}_2$  w funkcji temperatury obróbki termicznej szkieł o składzie  $(100-x)(9,9\text{Na}_2\text{O}\text{-}8,8\text{K}_2\text{O}\text{-}12,1\text{CaO}\text{-}6,6\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}62\text{SiO}_2)(x\text{CaF}_2)$  (% mol) (po lewej) oraz zależność średniej wielkości kryształów  $\text{CaF}_2$  w funkcji temperatury wygrzewania szkieł (po prawej) [97].

Autorzy zaobserwowali wyraźny wzrost ilości powstającej frakcji krystalicznej  $\text{CaF}_2$  w funkcji temperatury w zakresie od  $520^\circ\text{C}$  do  $560^\circ\text{C}$  podczas obróbki termicznej w czasie 20 godzin. Jednocześnie udowodniono, że średnia wielkość kryształitów wyznaczona w oparciu o równanie Scherrera podczas wzrostu temperatury wygrzewania nie uległa znaczącym zmianom i wahała się w granicach od 8 nm do 10,6 nm (Rys. 5). Analogicznie przeprowadzono także serię badań mających na celu określenie relacji między ilością powstającej frakcji krystalicznej  $\text{CaF}_2$  oraz średnią wielkością kryształitów a czasem prowadzenia obróbki termicznej w stałej temperaturze ( $550^\circ\text{C}$ ). Uzyskane rezultaty ponownie wskazały na sukcesywny wzrost ilości otrzymanej frakcji fluorkowej

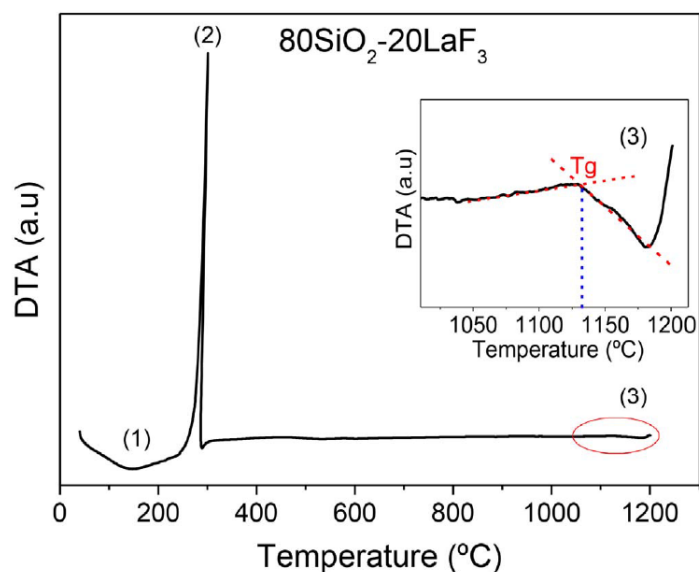
CaF<sub>2</sub> wskutek wydłużenia czasu obróbki termicznej. Jednakże nie dostrzeżono znaczących różnic w średniej wielkości otrzymanych kryształów fluorkowych, które wahają się w zakresie od 8 nm do 9,4 nm. Powyższe zależności zostały przedstawione na Rys. 6.



**Rys. 6.** Zależność ilości powstającej frakcji krystalicznej CaF<sub>2</sub> w funkcji czasu obróbki termicznej szkielek o składzie  $(100-x)(9,9\text{Na}_2\text{O}-8,8\text{K}_2\text{O}-12,1\text{CaO}-6,6\text{Al}_2\text{O}_3-62\text{SiO}_2)(x\text{CaF}_2)$  (% mol) w temp. 550°C (po lewej) oraz zależność średniej wielkości kryształów CaF<sub>2</sub> w funkcji czasu wygrzewania szkielek w temp. 550°C (po prawej) [97].

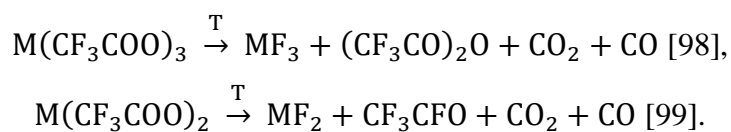
Interpretacja powyższych zależności pozwoliła wyciągnąć zespołowi badawczemu C. Rüssela wniosek o utworzeniu bariery dyfuzyjnej na powierzchni kryształów CaF<sub>2</sub>, czego przejawem było otrzymanie nanokryształów o średnicy ustalonej na niemalże stałym poziomie, mimo zmiany temperatury i czasu obróbki termicznej wyjściowych szkielek. Wpływ wskazanych parametrów zauważalny był natomiast w ilości powstającej frakcji krystalicznej CaF<sub>2</sub>, której ilość sukcesywnie wzrastała podczas wydłużania czasu (od 10 godz. do 80 godz.), a także temperatury obróbki termicznej (od 520°C do 560°C).

Badania procesu nukleacji i krystalizacji fazy LaF<sub>3</sub> w krzemionkowych materiałach zol-żelowych o składzie 80SiO<sub>2</sub>-20LaF<sub>3</sub> (% mol) zostały przeprowadzone przez G. Gorni i współpracowników [92]. Różnicowa analiza termiczna wykazała obecność intensywnego piku egzotermicznego z maksimum w temperaturze bliskiej 280°C, który przypisano rozkładowi termicznemu trifluorooctanu oraz krystalizacji fazy LaF<sub>3</sub> (Rys. 7). Wskazanemu procesowi krystalizacji fazy fluorkowej towarzyszył ubytek masy na poziomie około 30% w stosunku do wyjściowych kserożeli, oszacowany na podstawie badań analizy termogravimetrycznej TG.

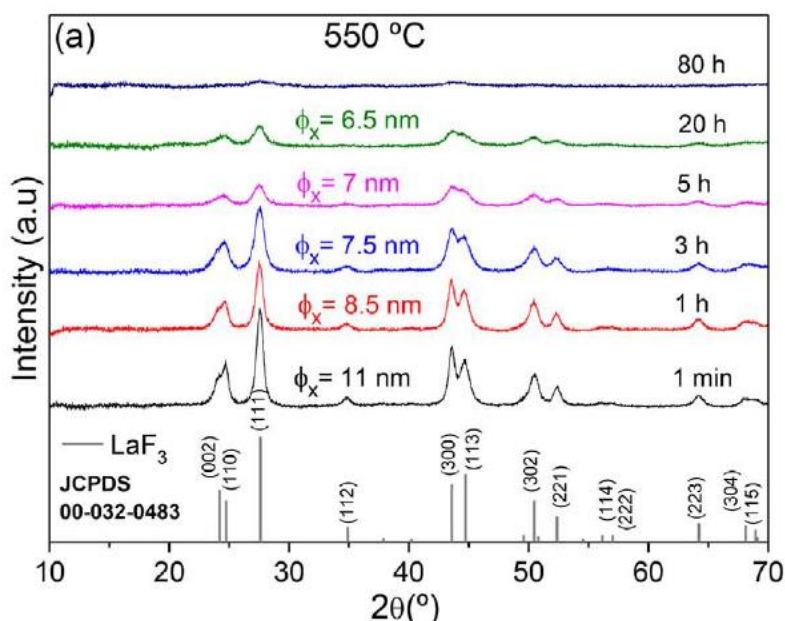


**Rys. 7.** Krzywa DTA zarejestrowana dla krzemionkowych kserożeli o składzie 80SiO<sub>2</sub>-20LaF<sub>3</sub> (% mol). Intensywny pik egzotermiczny z maksimum w temp. około 280°C jest związany z rozkładem termicznym La(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> oraz krystalizacją fazy LaF<sub>3</sub> [92].

Naukowcy zauważyli, że przebieg zarejestrowanej krzywej DTA dla materiałów zol-żelowych znacznie odbiega od postaci krzywych zazwyczaj rejestrowanych dla szkieł otrzymywanych konwencjonalną metodą wysokotemperaturowego topienia. Autorzy zasugerowali, że charakter zarejestrowanego piku egzotermicznego wskazuje na szybki przebieg procesu krystalizacji, który – w odróżnieniu od szkieł otrzymywanych metodą wysokotemperaturową – przebiega w temperaturach znacznie niższych, niż temperatura zeszklenia T<sub>g</sub> matrycy zol-żelowej. Temperatura T<sub>g</sub> badanych materiałów zol-żelowych została oszacowana na 1130°C. Autorzy zasugerowali, że odmienne właściwości termiczne materiałów zol-żelowych mają swoje źródło w przebiegu reakcji chemicznej rozkładu trifluorooctanów, związanej z dużym spadkiem masy w stosunku do wyjściowych kserożeli. Krystalizacja odbywa się zatem bez wcześniejszej separacji fazowej, jak ma to miejsce w przypadku szkieł otrzymywanych metodą wysokotemperaturowego topienia. Zależnie od wartościowości kationu metalu M, reakcje rozkładu termicznego trifluorooctanów można przedstawić następująco:



Dyfraktogramy rentgenowskie materiałów zol-żelowych poddanych obróbce termicznej w różnych interwałach czasowych zostały zilustrowane na Rys. 8.



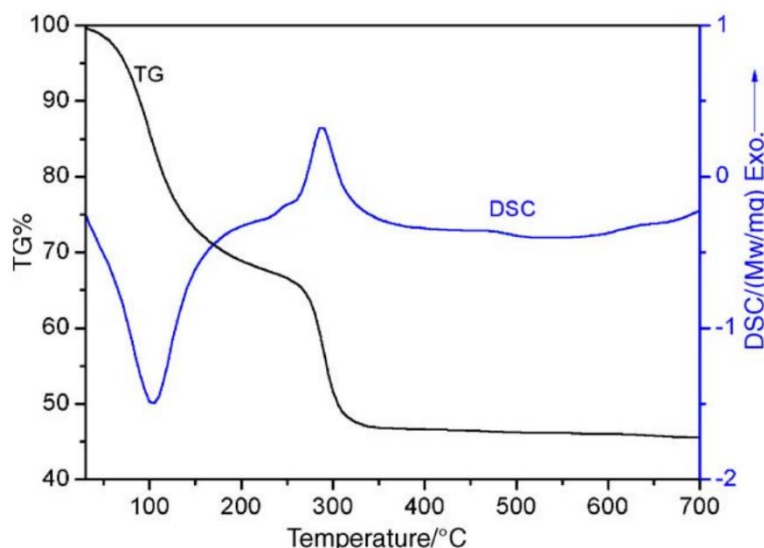
**Rys. 8.** Dyfraktogramy rentgenowskie materiałów zol-żelowych o składzie 80SiO<sub>2</sub>-20LaF<sub>3</sub> (% mol) poddanych obróbce termicznej w temp. 550°C odbywającej się w różnych interwałach czasowych od 1 min do 80 godz. [92].

Przeprowadzone badania strukturalne pozwoliły autorom stwierdzić postępujący zanik frakcji krystalicznej LaF<sub>3</sub> w kolejnych interwałach czasowych (od 1 min. do 80 godz.), podczas obróbki termicznej wyjściowych kserożeli prowadzonej w temp. 550°C. Świadczy o tym zarówno stopniowe poszerzenie rejestrowanych linii dyfrakcyjnych wskazujące na sukcesywne zmniejszenie średniej wielkości nanokryształów LaF<sub>3</sub>, a także spadek ich intensywności sugerujący zmniejszenie ilości frakcji krystalicznej w amorficznej matrycy zol-żelowej. Wydłużenie czasu obróbki termicznej do 80 godz. spowodował niemalże całkowity zanik linii dyfrakcyjnych. Zaobserwowany efekt jest zatem odmienny od tego, jaki obserwuje się podczas wydłużania procesu obróbki termicznej szkieł otrzymywanych metodą wysokotemperaturowego topienia substancji szklotwórczych.

Badania procesu krystalizacji związanej z rozkładem termicznym trifluorooctanu itru w krzemionkowych matrycach zol-żelowych zostały przeprowadzone przez W. Luo i współpracowników [100]. Podobnie jak w pracy G. Gorni [92], na podstawie przeprowadzonych badań skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC materiałów zol-żelowych o składzie 90SiO<sub>2</sub>-10YF<sub>3</sub> (% mol) zidentyfikowano zajście przemiany

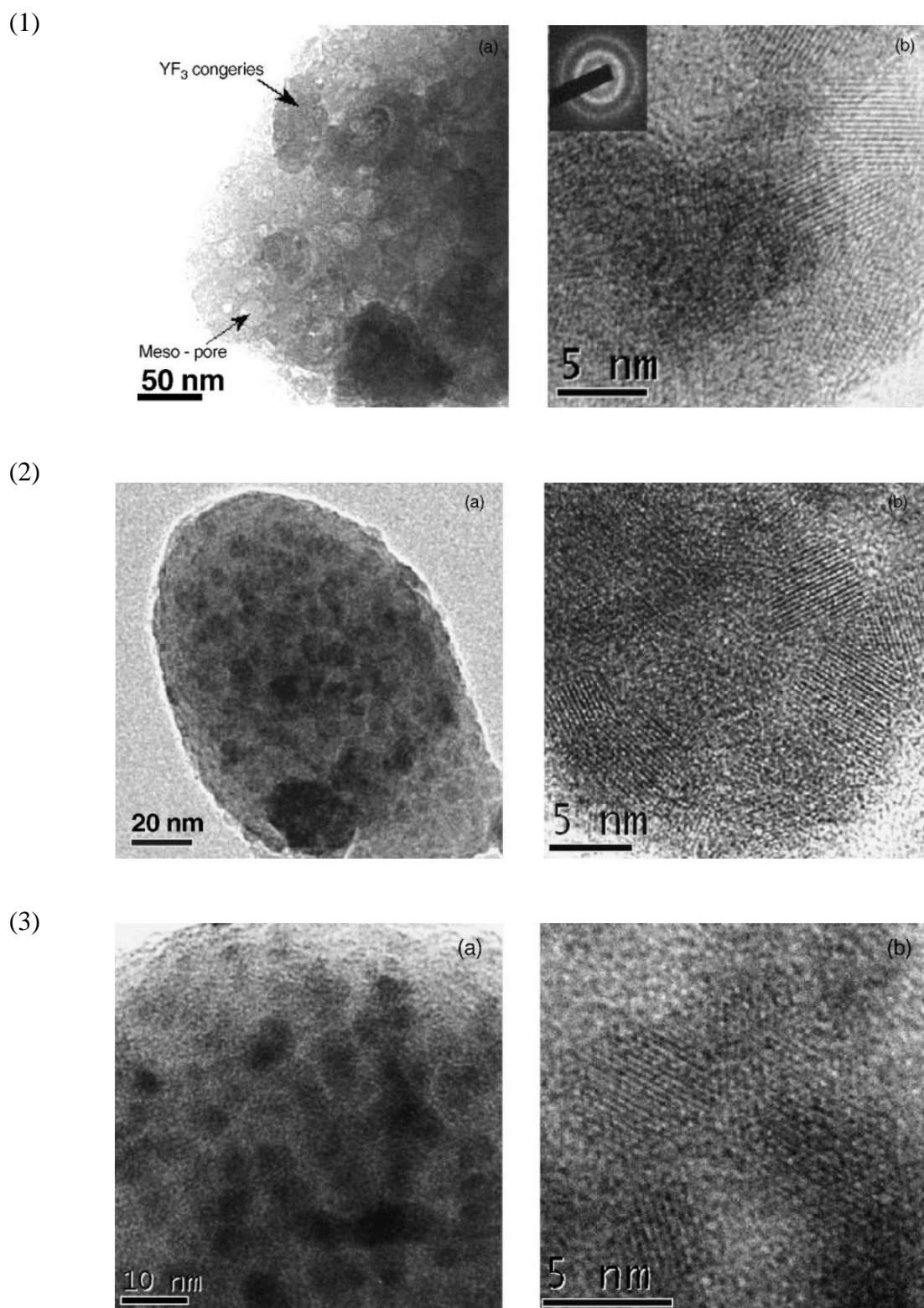


egzotermicznej z maksimum w temp. 290°C, którą przypisano rozkładowi termicznemu  $Y(CF_3COO)_3$  oraz krystalizacji fazy  $YF_3$ . Wskazanej przemianie towarzyszył spadek masy oszacowany w oparciu o zarejestrowaną krzywą TG na około 20% w stosunku do wyjściowej masy kserożeli (Rys. 9).

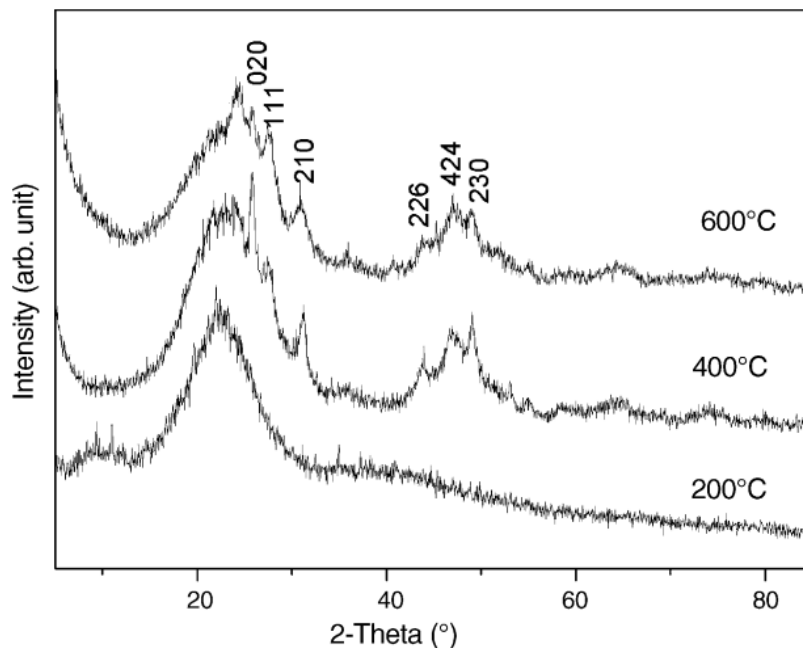


**Rys. 9.** Krzywe TG i DSC zarejestrowane dla kserożeli krzemionkowych o składzie  $90SiO_2-10YF_3$  (% mol) [100].

Interesujące rezultaty uzyskano w trakcie badania ewolucji wielkości powstających nanokryształów  $YF_3$ , podczas wzrastającej temperatury obróbki termicznej wyjściowych kserożeli (400°C, 500°C, 600°C). Zdjęcia mikroskopowe TEM oraz HR-TEM zostały przedstawione na Rys. 10. Na podstawie zdjęć mikroskopowych materiałów amorficzno-kryształicznych otrzymanych po obróbce termicznej kserożeli przeprowadzonej w temp. 400°C zidentyfikowano obecność aglomeratów o wielkości wahającej się między 20 nm a 100 nm utworzonych z nanokryształów fluorkowych  $YF_3$ , których średnia wielkość została oszacowana na 5 nm. Efektem wzrostu temperatury obróbki termicznej o 100°C było zmniejszenie wielkości aglomeratów do 10 nm – 30 nm, natomiast po obróbce cieplnej w temp. 600°C zaobserwowano ich całkowity zanik, a w matrycy krzemionkowej zidentyfikowano obecność wyłącznie kryształitów  $YF_3$  o średnicy 5 nm.



**Rys. 10.** Zdjęcia mikroskopowe TEM (po lewej) oraz HR-TEM (po prawej) amorficzno-krystalicznych materiałów dwufazowych zawierających nanokryształy  $\text{YF}_3$  otrzymanych po obróbce termicznej kserożeli krzemionkowych o składzie  $90\text{SiO}_2\text{-}10\text{YF}_3$  w temp.:  $400^\circ\text{C}$  (1),  $500^\circ\text{C}$  (2) oraz  $600^\circ\text{C}$  (3) [100].



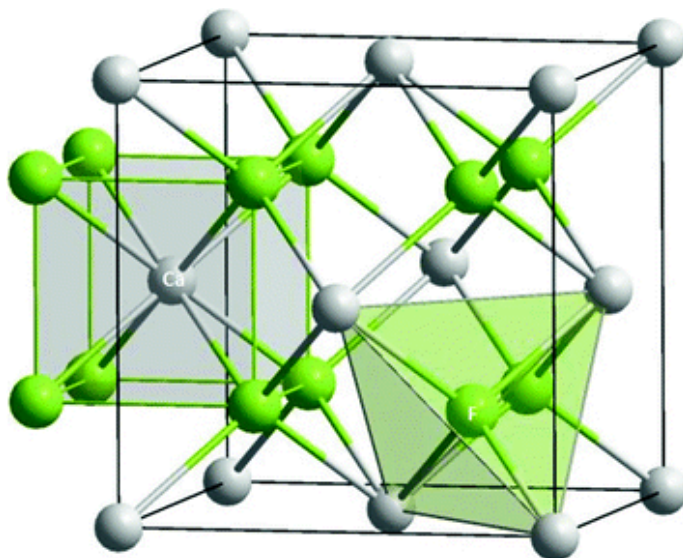
**Rys. 11.** Dyfraktogramy rentgenowskie XRD materiałów zol-żelowych o składzie 90SiO<sub>2</sub>-10YF<sub>3</sub> (% mol) poddanych obróbce termicznej w temp. 200°C, 400°C oraz 600°C [100].

Z drugiej jednak strony, na dyfraktogramach rentgenowskich XRD materiałów zol-żelowych nie zaobserwowano wzrostu intensywności linii dyfrakcyjnych podczas wzrostu temperatury obróbki cieplnej wyjściowych kserożeli z 400°C do 600°C, co sugeruje że ilość frakcji krystalicznej YF<sub>3</sub> nie uległa zwiększeniu (Rys. 11). W oparciu o przedstawione w literaturze badania można zatem wnioskować, że proces krystalizacji faz fluorkowych w matrycach zol-żelowych oraz szklach otrzymywanych metodą wysokotemperaturowego topienia odbywa się według odmiennych mechanizmów.

## 2.2. Właściwości nanokryształów fluorkowych MF<sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Ba) oraz MF<sub>3</sub> (M = Y, La, Gd)

### 2.2.1. Charakterystyka faz fluorkowych typu MF<sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Ba)

Fazy fluorkowe ziem alkalicznych typu MF<sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Ba) krystalizują w układzie regularnym ściennie centrowanym opisywanym grupą przestrzenną *Fm3m*. We wskazanym układzie krystalograficznym każdy z kationów metalu M<sup>2+</sup> (M = Ca, Sr, Ba) jest otoczony ośmioma anionami fluorkowymi F<sup>-</sup> wskutek czego tworzone są klastry [MF<sub>8</sub>], natomiast każdy anion fluorkowy F<sup>-</sup> jest zlokalizowany wewnątrz tetraedru tworzonego przez cztery sąsiadujące kationy M<sup>2+</sup>. Węzeł kationu metalu M<sup>2+</sup> posiada zatem symetrię *O<sub>h</sub>*, z kolei jon F<sup>-</sup> posiada symetrię *T<sub>d</sub>* [101-104]. Struktura faz fluorkowych ziem alkalicznych na przykładzie fluorku wapnia została przedstawiona na Rys. 12. Długości krawędzi komórek elementarnych faz CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> oraz BaF<sub>2</sub> krystalizujących w układzie regularnym wynoszą odpowiednio 5,46 Å, 5,80 Å oraz 6,21 Å [105-107]. Doniesienia literaturowe wskazują również, że kryształy fluorkowe ziem alkalicznych ulegają przekształceniu w warunkach podwyższonego ciśnienia, tj. 9 GPa (CaF<sub>2</sub>), 5 GPa (SrF<sub>2</sub>) oraz 3 GPa (BaF<sub>2</sub>) w kryształy o symetrii rombowej z grupą przestrzenną *Pnma* [108].



**Rys. 12.** Struktura faz fluorkowych typu MF<sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Ba) krystalizujących w układzie regularnym ściennie centrowanym (na przykładzie CaF<sub>2</sub>) [101].

Kryształy fluorkowe ziem alkalicznych MF<sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Ba) stanowią ośrodki optycznie izotropowe, co determinuje jednakową prędkość rozchodzenia się fal elektromagnetycznych we wszystkich kierunkach [109]. Cechują się one także szerokimi przerwami wzbronionymi, których energia mieści się w zakresie od 11 eV do 12 eV, dzięki czemu wskazane fazy krystaliczne przejawiają właściwości dielektryczne. Są one także przepuszczalne dla fal elektromagnetycznych w szerokim zakresie spektralnym od ultrafioletu (UV) aż do podczerwieni (NIR), charakteryzują się niskimi współczynnikami załamania światła bliskimi  $n \approx 1,4$  oraz relatywnie niskimi energiami fononowymi w zakresie od 319 cm<sup>-1</sup> do 466 cm<sup>-1</sup>, zachowując jednocześnie wysoką odporność termiczną. Szczegółowa specyfika faz krystalicznych CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> oraz BaF<sub>2</sub> została przedstawiona w Tabeli 2.

**Tabela 2.** Wybrane właściwości faz fluorkowych typu MF<sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Ba).

Faza krystaliczna	Właściwości	Lit.
CaF <sub>2</sub>	- energia fononowa: 466 cm <sup>-1</sup>	[77, 110]
	- współczynnik załamania światła: 1,43	[111]
	- transparentność w zakresie od 0,13 μm do 9,5 μm	[111]
	- przerwa pasma wzbronionego: 12 eV	[112, 113]
	- temperatura topnienia: 1690 K	[114]
SrF <sub>2</sub>	- energia fononowa: 366 cm <sup>-1</sup>	[77, 110]
	- wysoka wytrzymałość mechaniczna	[115, 116]
	- współczynnik załamania światła: 1,44	[117]
	- transparentność w zakresie od 0,13 μm do 11 μm	[117]
	- przerwa pasma wzbronionego: 11,25 eV	[118]
	- temperatura topnienia: 1740 K	[114]
BaF <sub>2</sub>	- energia fononowa: 319 cm <sup>-1</sup>	[77]
	- przerwa pasma wzbronionego: 11 eV	[119]
	- transparentność w zakresie od 0,14 μm do 14 μm	[120]
	- współczynnik załamania światła: 1,47	[121]
	- temperatura topnienia: 1620 K	[114]

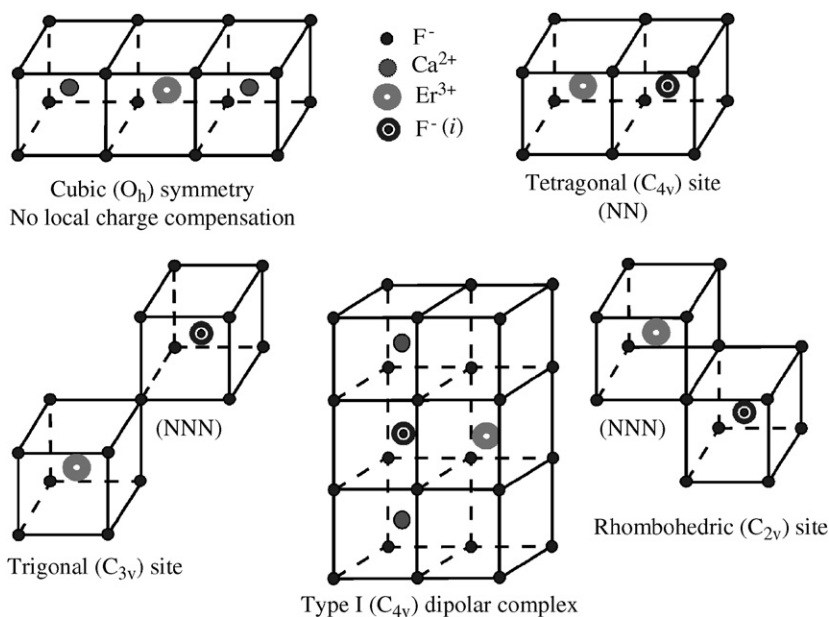
Z uwagi na powyższe właściwości fazy fluorkowe MF<sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Ba) są powszechnie stosowane jako ośrodki krystaliczne w badaniach nad luminescencją optycznie czynnych jonów ziem rzadkich [122-129]. Niskie energie fononowe faz CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> oraz BaF<sub>2</sub> predysponują je jako doskonałe ośrodki do badania zjawiska konwersji energii w górę, zachodzącej w układach pojedynczo- lub podwójnie domieszkowanych jonami Ho<sup>3+</sup> [130], Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> [131-135], Yb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> [136] bądź Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> [135, 137].

Z tego samego powodu kryształy  $\text{MF}_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) lub materiały je zawierające są wykorzystywane także do badania zjawiska konwersji energii w dół zachodzącej z udziałem jonów  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  [138],  $\text{Eu}^{2+}/\text{Yb}^{3+}$  [139],  $\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  [140, 141],  $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  [102] oraz  $\text{Gd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  [142]. Materiały optyczne zawierające kryształy typu  $\text{MF}_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) domieszkowane jonami ziem rzadkich są dedykowane do zastosowań w szeroko rozumianej optoelektronice i mikroelektronice, m.in. w technologiach laserowych, scyntylatorach, w produkcji powłok optycznych, czy też materiałów luminescencyjnych [104, 106, 117, 124, 143, 144]. Są one również stosowane do generowania białej emisji, a także w celu zwiększenia wydajności pracy komórek solarnych [138, 139, 145-150].

Istotnym zagadnieniem związanym z domieszkowaniem faz krystalicznych typu  $\text{MF}_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) trójwartościowymi jonami ziem rzadkich ( $\text{RE}^{3+}$ ) jest problem kompensacji ładunku elektrostatycznego. Wprowadzenie jonów  $\text{RE}^{3+}$  odbywa się poprzez podstawienie w sieci krystalicznej dwuwartościowych jonów  $\text{M}^{2+}$  macierzystego kryształu, co jednocześnie wiąże się z wprowadzeniem nadmiarowego ładunku dodatniego. Niezbędna staje się wówczas kompensacja owego ładunku elektrostatycznego, której towarzyszy powstawanie wakansów w pozycjach węzłowych kationów  $\text{M}^{2+}$  oraz kierowanie anionów fluorkowych  $\text{F}^-$  w pozycje międzywęzłowe [151-153]. Zależnie od lokalizacji międzywęzłowych anionów fluorkowych  $\text{F}^-$  najczęściej rozważa się trzy symetrie w otoczeniu jonu wprowadzonej domieszki  $\text{RE}^{3+}$ :

1. Symetrię tetragonalną  $C_{4v}$ , gdy anion fluorkowy kompensujący nadmiar ładunku dodatniego jest zlokalizowany w najbliższej pozycji międzywęzłowej względem kationu  $\text{RE}^{3+}$ . Wskazana lokalizacja anionu kompensującego jest powszechnie określana mianem pozycji typu NN (ang. *Nearest-Neighbor*). Możliwe jest wówczas także ukształtowanie kompleksu dipolowego typu NN,
2. Symetrię trygonalną  $C_{3v}$ , gdy anion fluorkowy kompensujący nadmiar ładunku dodatniego jest zlokalizowany w najbliższej sąsiadującej pozycji międzywęzłowej względem kationu  $\text{RE}^{3+}$ . Taka pozycja anionu kompensującego jest nazywana pozycją typu NNN (ang. *Next-Nearest-Neighbor*),
3. Symetrię kubiczną  $O_h$ , gdy kompensacja ładunku odbywa się w sposób nielokalny, a międzywęzłowy anion fluorkowy nie jest zlokalizowany w żadnej z pozycji NN bądź NNN. Zakłada się, że kształtowany w ten sposób oktaedr może ulegać pewnym deformacjom z uwagi na obecność sześciu sąsiadujących grup  $[\text{MF}_8]$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) w sieci krystalicznej.

Poza wyszczególnionymi rodzajami symetrii wokół jonu  $RE^{3+}$ , w nielicznych przypadkach możliwe jest także osiągnięcie symetrii  $C_{2v}$  wokół jonu  $RE^{3+}$  [143, 153-155]. Wskazane powyżej rodzaje symetrii zależne od usytuowania międzywęzłowego anionu fluorkowego w kryształach typu  $MF_2$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) na przykładzie  $CaF_2:Er^{3+}$  zostały przedstawione na Rys. 13.



**Rys. 13.** Rodzaje symetrii w otoczeniu jonów  $Er^{3+}$  usytuowanych w sieci krystalicznej  $CaF_2$  zależnie od lokalizacji międzywęzłowego anionu fluorkowego [154].

Preferowana symetria wokół jonów  $RE^{3+}$  w fluorkowych fazach krystalicznych typu  $MF_2$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) jest w głównej mierze uwarunkowana stężeniem wprowadzanej domieszki optycznie aktywnej. Przy relatywnie niskich stężeniach jonów ziem rzadkich na poziomie  $\leq 0,05$  %mol dominuje symetria tetragonalna  $C_{4v}$ , natomiast wraz ze wzrostem stężenia jonów  $RE^{3+}$  w sieci krystalicznej  $MF_2$  dominujący udział przypisuje się symetrii trygonalnej  $C_{3v}$  [156]. Według doniesień literaturowych symetrie wokół trójwartościowych jonów ziem rzadkich w kryształach fluorkowych typu  $MF_2$  zależą także od rodzaju wprowadzanej domieszki. Zespół badawczy M. R. Browna ustalił, że preferowana symetria zależna jest od różnicy promieni jonowych kationu  $M^{2+}$  oraz  $RE^{3+}$  [157]. Dla każdej z faz  $CaF_2$ ,  $SrF_2$  oraz  $BaF_2$  wyznaczono wartości krytyczne  $\Delta r_c$  ( $CaF_2$ :  $\Delta r_c = 0,06 \text{ \AA}$ ,  $SrF_2$ :  $\Delta r_c = 0,15 \text{ \AA}$ ,  $BaF_2$ :  $\Delta r_c = 0,26 \text{ \AA}$ ), po przekroczeniu których symetria trygonalna  $C_{3v}$

staje się korzystniejsza energetycznie od symetrii tetragonalnej  $C_{4v}$ . W Tabeli 3 zestawiono dominujące symetrie wokół poszczególnych jonów ziem rzadkich w fazach krystalicznych typu  $MF_2$  na podstawie badań przeprowadzonych przez M.R. Browna i jego zespół.

**Tabela 3.** Dominujące symetrie wokół poszczególnych jonów  $RE^{3+}$  w fluorkowych fazach krystalicznych  $MF_2$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) [157].

Domieszka aktywna	Faza krystaliczna		
	CaF <sub>2</sub> ( $\Delta r_c = 0,06 \text{ \AA}$ )	SrF <sub>2</sub> ( $\Delta r_c = 0,15 \text{ \AA}$ )	BaF <sub>2</sub> ( $\Delta r_c = 0,26 \text{ \AA}$ )
	symetria	symetria	symetria
La <sup>3+</sup>	$C_{4v}$	$C_{4v}$	$C_{4v}$
Ce <sup>3+</sup>			
Pr <sup>3+</sup>			
Nd <sup>3+</sup>			
Sm <sup>3+</sup>			
Eu <sup>3+</sup>			
Gd <sup>3+</sup>		$C_{3v}$	
Tb <sup>3+</sup>			
Dy <sup>3+</sup>			
Ho <sup>3+</sup>			
Er <sup>3+</sup>			
Tm <sup>3+</sup>			
Yb <sup>3+</sup>			

Praktyką stosowaną w celu zapobieżenia powstawaniu defektów w sieci krystalicznej  $CaF_2$ ,  $SrF_2$  oraz  $BaF_2$  podczas domieszkowania trójwartościowymi jonami ziem rzadkich jest wprowadzanie do sieci krystalicznej jednowartościowych jonów  $Li^+$ ,  $Na^+$ , a także  $K^+$  [124, 158, 159]. Zespół badawczy C. Lorbeer wykazał, że wprowadzenie jednowartościowych kationów w sieć krystaliczną  $MF_2$  pozwala na zwiększenie jednorodności otrzymanych kryształów w stosunku do tych, w których do sieci nie wprowadzono dodatku jonów  $Li^+$ ,  $Na^+$  oraz  $K^+$  [159].

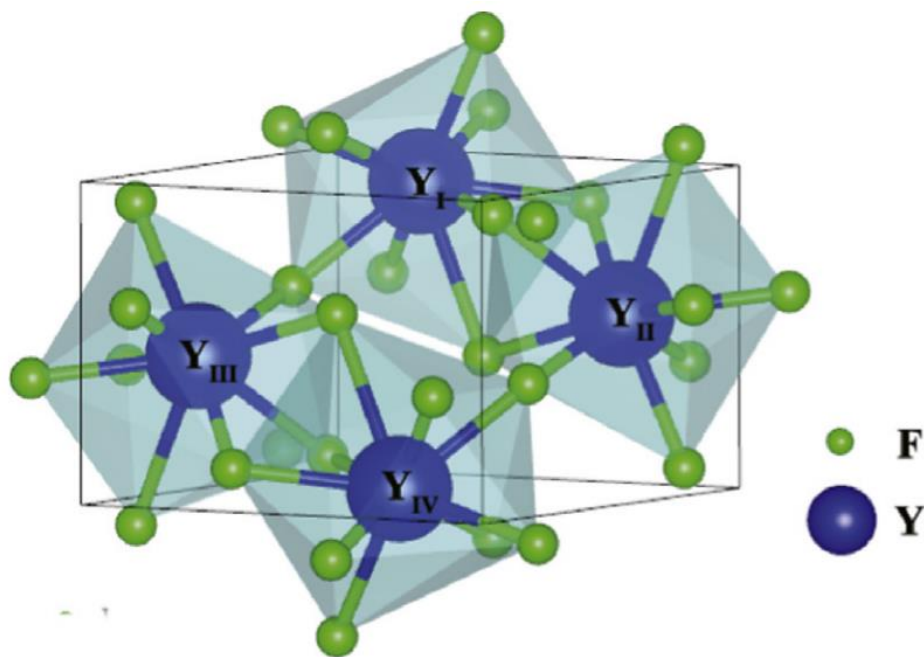
### 2.2.2. Charakterystyka faz fluorkowych typu $MF_3$ ( $M = Y, La, Gd$ )

Fazy fluorkowe typu  $MF_3$  (gdzie  $M = Y, La, Gd$ ) wykazują zdolność do krystalizacji zarówno w układzie rombowym, jak i heksagonalnym. Badania nad stabilnością odmian krystalograficznych faz fluorkowych poszczególnych lantanowców w temperaturze pokojowej prowadził Mansmann, udowadniając zależność między



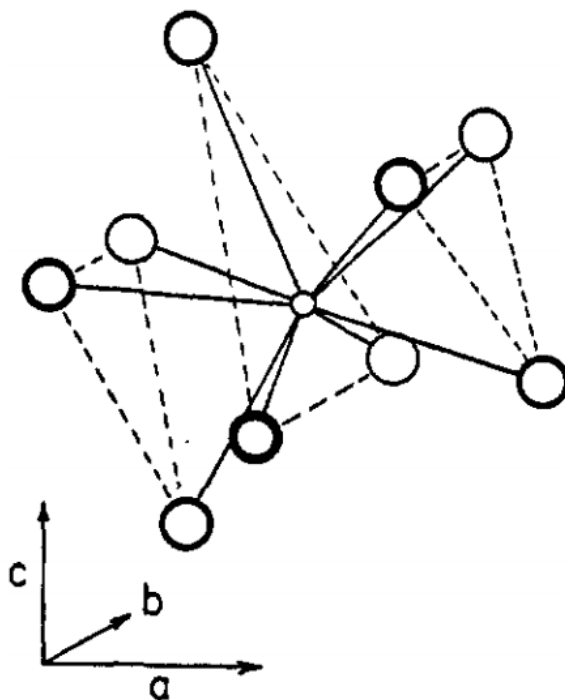
promieniem jonowym lantanowca, a tendencją do krystalizacji fazy fluorkowej w układzie rombowym, bądź heksagonalnym [160]. Rozwinięciem teorii Mansmanna było ustalenie wartości krytycznej stosunku promienia jonowego kationu lantanowca oraz promienia jonowego anionu fluorkowego  $R_{Ln}/R_F$  na poziomie 0,94: wówczas, gdy wyznaczony dla jonu lantanowca stosunek  $R_{Ln}/R_F$  jest mniejszy od wartości krytycznej, stabilną w temperaturze pokojowej odmianą krystalograficzną fazy fluorkowej jest odmiana heksagonalna, jeżeli natomiast stosunek  $R_{Ln}/R_F$  osiąga wartość wyższą od ustalonej wartości krytycznej – wówczas stabilną odmianą krystalograficzną jest odmiana rombowa.

Pierwszą z rozpatrywanych faz krystalicznych typu  $MF_3$  ( $M = Y, La, Gd$ ) jest fluorek itru  $\beta$ - $YF_3$ , który krystalizuje w grupie przestrzennej  $Pnma$  układu rombowego. W sieci krystalicznej fazy  $\beta$ - $YF_3$  każdy z kationów  $Y^{3+}$  jest otoczony dziewięcioma anionami fluorkowymi  $F^-$ , tworząc w ten sposób klaster typu  $[YF_9]$ , w którym kation  $Y^{3+}$  posiada symetrię  $C_3$  [161]. Wielościan  $[YF_9]$  tworzy sześć anionów fluorkowych  $F^-$  usytuowanych w narożach zdeformowanego słupa trygonalnego, natomiast trzy znajdują się w pozycjach ekwatorialnych, w płaszczyźnie horyzontalnej słupa. Długości kolejnych krawędzi komórki elementarnej fazy krystalicznej  $\beta$ - $YF_3$  wynoszą odpowiednio  $a = 6,353 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,850 \text{ \AA}$  oraz  $c = 4,393 \text{ \AA}$  [162]. Struktura sieci krystalicznej fazy  $YF_3$  została przedstawiona na Rys. 14.



**Rys. 14.** Struktura fazy  $YF_3$  krystalizującej w układzie rombowym [161].

Prowadzone badania nad strukturą fazy krystalicznej  $YF_3$  pozwoliły udowodnić, że osiem spośród dziewięciu anionów  $F^-$  jest usytuowanych względem kationu  $Y^{3+}$  w odległości około 2,30 Å, podczas gdy jeden jest zlokalizowany od jonu  $Y^{3+}$  w odległości 2,60 Å [162, 163]. Sposób przestrzennego usytuowania poszczególnych anionów  $F^-$  w stosunku do  $Y^{3+}$  został zilustrowany na Rys. 15.

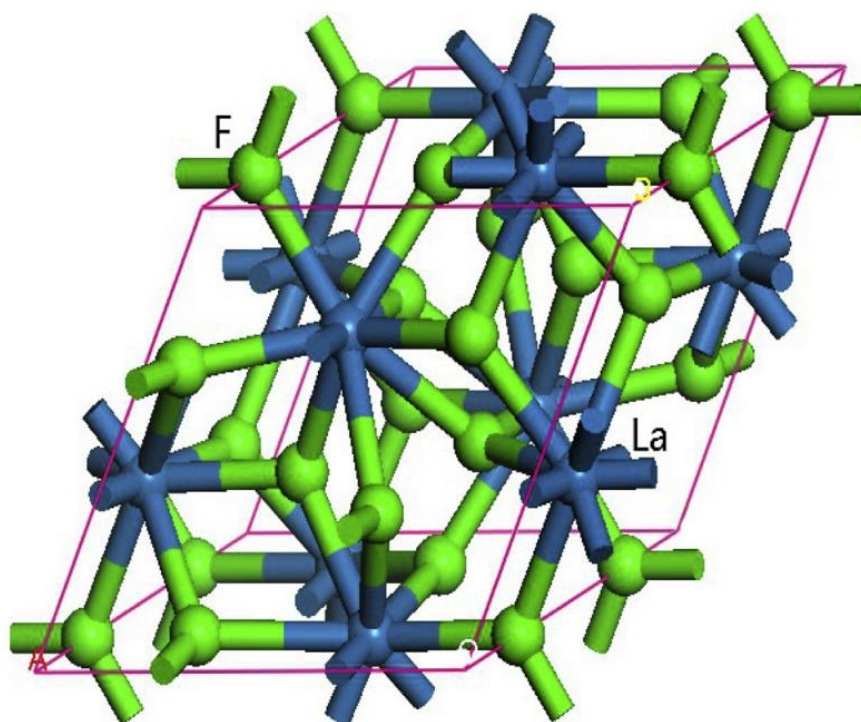


**Rys. 15.** Usytuowanie poszczególnych anionów  $F^-$  wokół kationu  $Y^{3+}$  w sieci krystalicznej fazy  $YF_3$  [162].

Odmiana  $\beta$ - $YF_3$  o strukturze rombowej jest stabilna do temperatury 1350 K, natomiast w wyższych temperaturach ulega transformacji w odmianę  $\alpha$  krystalizującą w grupie przestrzennej  $P\bar{3}c1$  układu trygonalnego [164]. C. Gong oraz współpracownicy przeprowadzili badania wpływu ciśnienia na transformację odmiany  $\beta$ - $YF_3$  w  $\alpha$ - $YF_3$ , a identyfikacja odmian polimorficznych odbyła się w oparciu o zarejestrowane dyfraktogramy rentgenowskie. Udowodniono, że przemiana odmiany  $\beta$  w  $\alpha$  rozpoczyna się pod ciśnieniem 7,5 GPa, a współistnienie obydwu odmian krystalograficznych fazy  $YF_3$  zidentyfikowano do 15,4 GPa. Pod ciśnieniem 15,4 GPa następuje całkowite przekształcenie odmiany  $\beta$ - $YF_3$  w  $\alpha$ - $YF_3$ . Na podstawie przeprowadzonych badań metodą

rentgenowskiej analizie fazowej zaobserwowano, że odmiana  $\alpha$  fazy  $\text{YF}_3$  jest stabilna do 31,9 GPa [165].

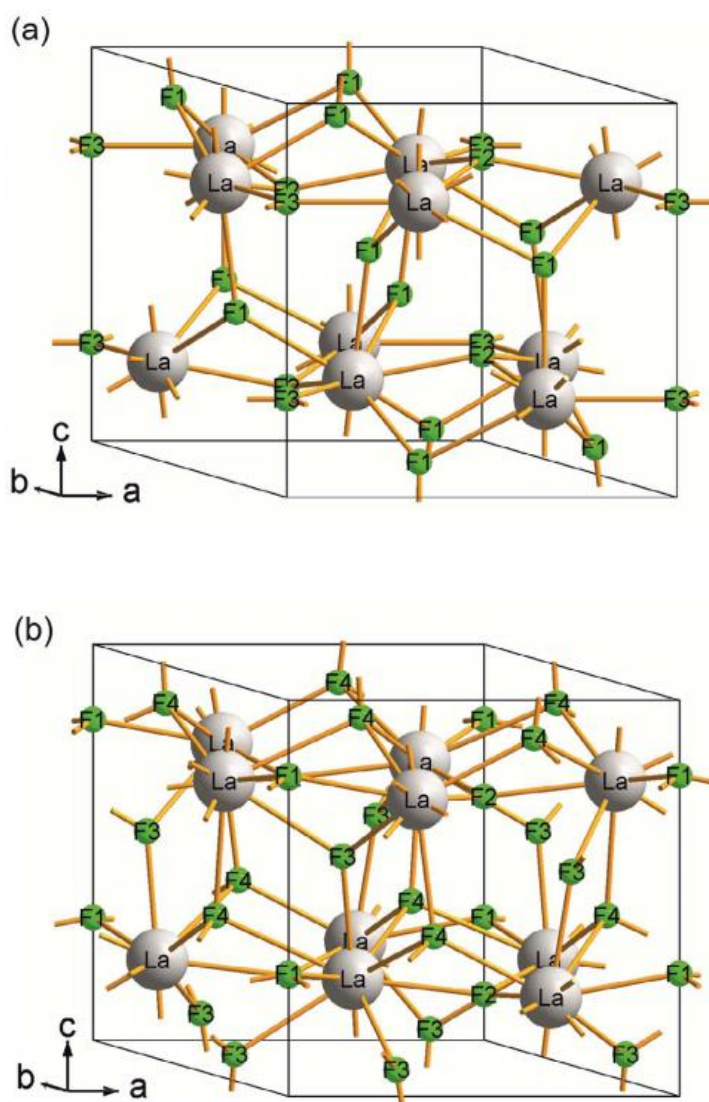
Kolejna spośród faz krystalicznych typu  $\text{MF}_3$ , fluorek lantanu  $\text{LaF}_3$  może krystalizować zarówno w grupie przestrzennej  $P\bar{3}c1$  układu trygonalnego (struktura tysonitu), jak również w grupach przestrzennych  $P6_3/mmc$  lub  $P6_3cm$  układu heksagonalnego. Wśród nich faza  $\text{LaF}_3$  krystalizująca w grupie przestrzennej  $P6_3cm$  uznawana jest za niestabilną [166, 167]. Faza krystaliczna opisywana grupą przestrzenną  $P\bar{3}c1$  jest najczęściej opisywaną w literaturze odmianą polimorficzną  $\text{LaF}_3$ . Często określa się ją mianem fazy heksagonalnej [95, 168-173]. Jest to spowodowane faktem, że układ trygonalny jest dość często w literaturze rozpatrywany w charakterze romboedrycznej odmiany układu heksagonalnego. Wizualizację sieci przestrzennej fazy  $\text{LaF}_3$  krystalizującej w układzie trygonalnym przedstawiono na Rys. 16.



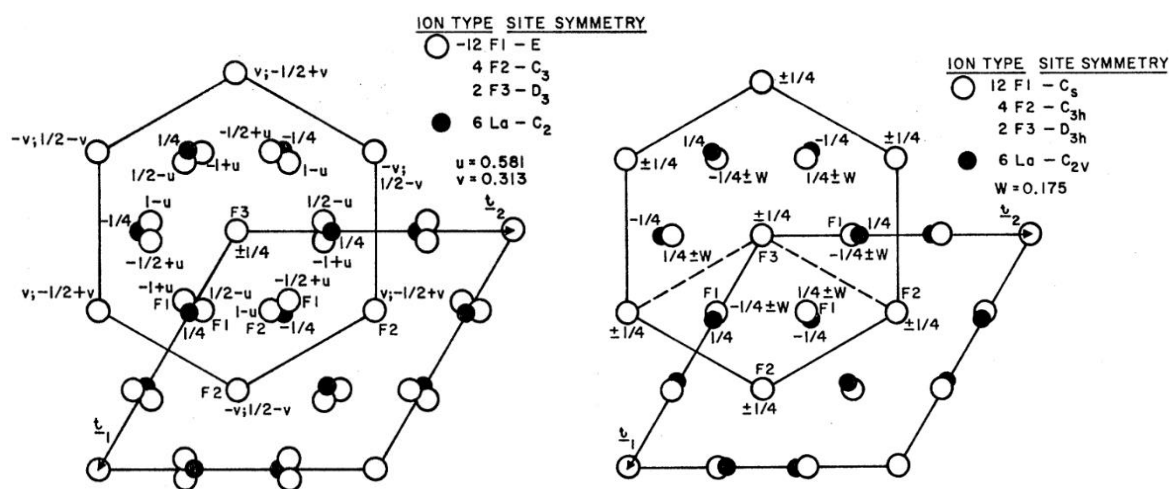
**Rys. 16.** Struktura fazy  $\text{LaF}_3$  krystalizującej w układzie trygonalnym [174].

Długości kolejnych krawędzi komórki elementarnej fazy  $\text{LaF}_3$  krystalizującej w strukturze tysonitu  $P\bar{3}c1$  wynoszą  $a = 7,200 \text{ \AA}$  oraz  $c = 7,375 \text{ \AA}$  [174]. Wówczas każdy z kationów  $\text{La}^{3+}$  jest otoczony jedenastoma anionami fluorkowymi  $\text{F}^-$  tworząc klaster typu  $[\text{LaF}_{11}]$ ,

w którym jon  $\text{La}^{3+}$  posiada symetrię  $C_2$  [168]. Wielościan  $[\text{LaF}_{11}]$  tworzy sześć anionów  $\text{F}^-$  usytuowanych w narożach słupa trygonalnego, trzy znajdują się w pozycjach ekwatorialnych w płaszczyźnie horyzontalnej słupa, natomiast dwa pozostałe są zlokalizowane w pozycjach aksjalnych. Warto zaznaczyć, że w przypadku fazy  $\text{LaF}_3$  krystalizującej w grupie przestrzennej  $P6_3/mmc$  jon  $\text{La}^{3+}$  zlokalizowany jest w pozycji węzłowej o symetrii  $C_{2v}$  [175]. Sposób rozmieszczenia poszczególnych jonów w sieci krystalicznej  $\text{LaF}_3$  zarówno w układzie trygonalnym ( $P\bar{3}c1$ ), jak i heksagonalnym ( $P6_3/mmc$  oraz  $P6_3cm$ ) zostało przedstawione na Rys. 17, jak również na projekcjach zilustrowanych na Rys. 18.

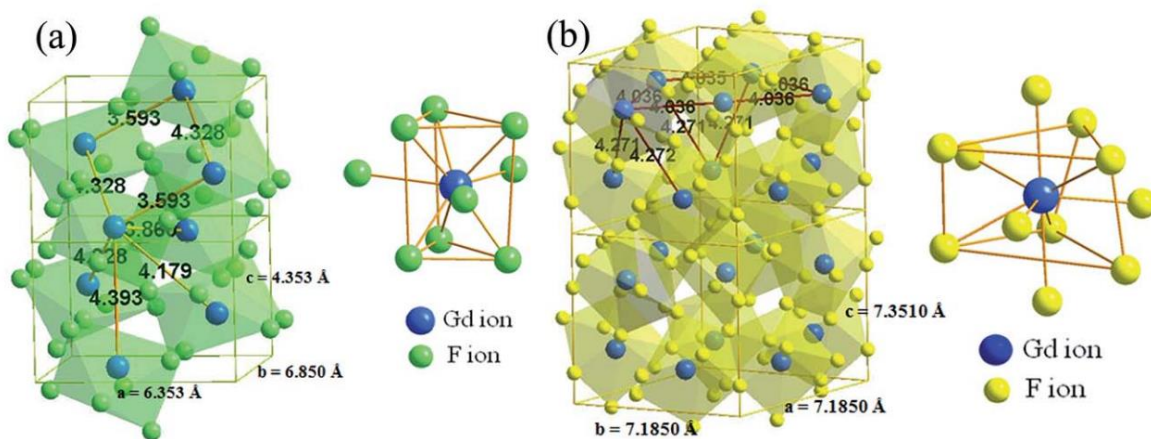


**Rys. 17.** Struktury krystaliczne fazy  $\text{LaF}_3$  w układzie: a) trygonalnym ( $P\bar{3}c1$ ) oraz b) heksagonalnym ( $P6_3cm$ ) [167].

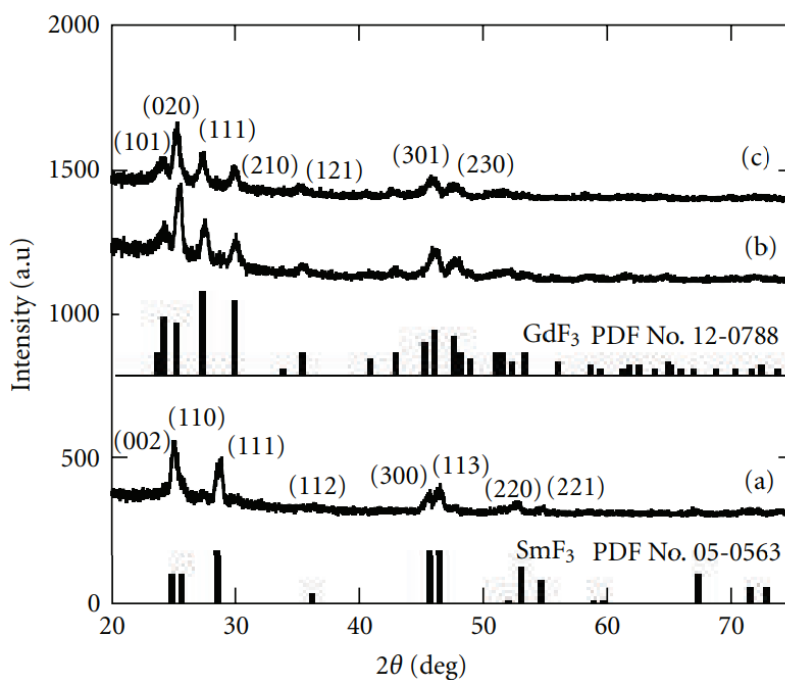


**Rys. 18.** Projekcje ilustrujące sposób rozmieszczenia jonów La<sup>3+</sup> oraz F<sup>-</sup> w fazie LaF<sub>3</sub> krystalizującej w grupie przestrzennej  $P\bar{3}c1$  (po lewej) oraz  $P6_3/mmc$  (po prawej) [175].

Ostatnią rozpatrywaną w kontekście niniejszej pracy fluorkową fazą krystaliczną jest fluorek gadolinu GdF<sub>3</sub>, który krystalizuje w układzie rombowym opisywanym grupą przestrzenną  $Pnma$ . Według doniesień literaturowych faza GdF<sub>3</sub> może krystalizować również w strukturze heksagonalnej z grupą przestrzenną  $P\bar{3}c1$  oraz  $P6_3/mcm$  [176, 177]. Struktury krystaliczne fazy GdF<sub>3</sub> w układzie rombowym ( $Pnma$ ) i heksagonalnym ( $P\bar{3}c1$ ) zostały przedstawione na Rys. 19. W przypadku krystalizacji w układzie rombowym, kation Gd<sup>3+</sup> jest usytuowany wewnątrz nieregularnego słupa trygonalnego, w narożach którego znajduje się sześć anionów fluorkowych F<sup>-</sup>, natomiast trzy dodatkowe aniony F<sup>-</sup> zlokalizowane są w pozycjach ekwatorialnych w płaszczyźnie horyzontalnej słupa. W efekcie tworzone są klastry typu [GdF<sub>9</sub>], w których kation Gd<sup>3+</sup> zajmuje pozycję o symetrii C<sub>s</sub>. W przypadku polimorficznej odmiany heksagonalnej, wokół kationu Gd<sup>3+</sup> są usytuowane dwa dodatkowe aniony fluorkowe F<sup>-</sup> zlokalizowane w pozycjach aksjalnych, w płaszczyźnie wertykalnej słupa trygonalnego. Wówczas liczba koordynacyjna jonów Gd<sup>3+</sup> zwiększa się do 11, czemu towarzyszy utworzenie klastrów typu [GdF<sub>11</sub>], a wówczas kationy Gd<sup>3+</sup> posiadają symetrię C<sub>2</sub>. Parametry sieciowe komórki elementarnej fazy GdF<sub>3</sub> krystalizującej w układzie rombowym wynoszą:  $a = 6,353 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,850 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,353 \text{ \AA}$ , zaś w układzie heksagonalnym:  $a = 7,185 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,351 \text{ \AA}$ . Odległości między sąsiadującymi jonami gadolinu(III) zostały oszacowane na 3,593 Å w odmianie rombowej, natomiast w odmianie heksagonalnej ulega zwiększeniu i wynosi 4,036 Å [177].



**Rys. 19.** Struktury krystaliczne fazy GdF<sub>3</sub> w układzie: a) rombowym (*Pnma*), b) heksagonalnym (*P3c1*) [177].



**Rys. 20.** Dyfraktogram rentgenowski XRD nanokryształów GdF<sub>3</sub> otrzymanych w temperaturze pokojowej przy użyciu podczas syntezy: (a) NaBF<sub>4</sub>, (b) NaF oraz (c) NH<sub>4</sub>F [176].

Na podstawie badań przeprowadzonych przez S.V. Stankusa i jego grupę badawczą temperatura przemiany polimorficznej fazy GdF<sub>3</sub> z rombowej w heksagonalną została oszacowana na  $1310 \pm 10$  K ( $T_f$ ). Zauważono, że przemiana polimorficzna przebiega w dwóch etapach. Pierwszy z nich, odbywający się w zakresie temperaturowym od 293 K



do  $T_t$  polega na stopniowej deformacji odmiany rombowej, natomiast drugi z etapów zachodzący w temperaturze  $T_t$  związany jest z gwałtowną transformacją w odmianę heksagonalną [178]. W literaturze przedstawiono jednak doniesienia, według których heksagonalna faza  $GdF_3$  została otrzymana już w temperaturze  $300^\circ C$  [179], a nawet w temperaturze pokojowej [176]. W oparciu o badania rentgenowskiej analizy fazowej X. Zhang i współpracownicy wykazali zależność między strukturą krystalograficzną fazy  $GdF_3$  a rodzajem zastosowanych podczas syntezy komponentów fluorkowych (Rys. 20). Heksagonalna faza  $GdF_3$  została zidentyfikowana w oparciu o kartotekę fazy  $SmF_3$  PDF 05-0563.

**Tabela 4.** Wybrane właściwości faz fluorkowych typu  $MF_3$  ( $M = Y, La, Gd$ ).

Faza krystaliczna	Właściwości	Lit.
<b>YF<sub>3</sub></b>	- energia fononowa: $358\text{ cm}^{-1}$	[86]
	- współczynnik załamania światła: 1,50	[180]
	- transparentność w zakresie od $0,12\text{ }\mu\text{m}$ do $20\text{ }\mu\text{m}$	[180]
	- przerwa pasma wzbronionego: 10,5 eV	[181]
	- temperatura topnienia: 1430 K	[182]
<b>LaF<sub>3</sub></b>	- energia fononowa: $350\text{ cm}^{-1}$	[87]
	- współczynnik załamania światła: 1,60	[183]
	- transparentność w zakresie od $0,13\text{ }\mu\text{m}$ do $11\text{ }\mu\text{m}$	[184]
	- przerwa pasma wzbronionego: 10,3 eV	[185]
	- temperatura topnienia: 1766 K	[182]
<b>GdF<sub>3</sub></b>	- energia fononowa: $360\text{ cm}^{-1}$	[85]
	- przerwa pasma wzbronionego: 7,5 eV	[186]
	- współczynnik załamania światła: 1,62	[187]
	- temperatura topnienia: 1509 K	[182]

Wybrane właściwości faz krystalicznych  $YF_3$ ,  $LaF_3$  oraz  $GdF_3$  wyszczególniono w Tabeli 4. Z przedstawionych danych wynika, że fazy fluorkowe typu  $MF_3$  ( $M = Y, La, Gd$ ) charakteryzują się szerokimi przerwami wzbronionymi o energii w zakresie od 7,5 eV do 10,5 eV. Są również przepuszczalne dla szerokiego spektrum fal elektromagnetycznych od ultrafioletu (UV) aż do bliskiej podczerwieni (NIR), a także cechują się współczynnikami załamania światła bliskimi  $n_D \approx 1,6$  [180, 181, 183-187]. Ponadto  $YF_3$  oraz  $LaF_3$  przejawiają właściwości diamagnetyczne, natomiast  $GdF_3$  jest paramagnetykiem [188-190]. Najistotniejszą natomiast z punktu widzenia spektroskopii jonów ziem rzadkich

właściwością faz fluorkowych  $\text{YF}_3$ ,  $\text{LaF}_3$  oraz  $\text{GdF}_3$  są niskie energie fononowe mieszczące się w zakresie od  $350\text{ cm}^{-1}$  do  $360\text{ cm}^{-1}$  [85-87].

Podobnie jak fazy krystaliczne typu  $\text{MF}_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), także fazy  $\text{MF}_3$  ( $M = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$ ) domieszkowane jonami ziem rzadkich także są badane pod kątem ich potencjalnych zastosowań w optoelektronice. Materiały zawierające krystality  $\text{YF}_3$ ,  $\text{LaF}_3$  oraz  $\text{GdF}_3$  stanowią korzystne matryce do badania zjawiska konwersji energii w górę w układach podwójnie domieszkowanych jonami  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  [86, 191-194],  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  [192, 195, 196],  $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  [192] lub potrójnie domieszkowanych jonami  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  [197, 198],  $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  [199]. Uzyskiwana w ten sposób emisja może być wykorzystywana m.in. w termometrii optycznej [86, 197, 198], bądź w celu generowania białej emisji [198, 199]. Innym zjawiskiem powszechnie badanym w kryształach typu  $\text{MF}_3$  jest konwersja energii w dół, m.in. w układach  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  [200, 201],  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  [202],  $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  [203] do potencjalnych zastosowań w komórkach solarnych. Szczególny przypadek procesu konwersji energii w dół obserwowany jest w układzie  $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ , w którym konwersja promieniowania zachodzi z udziałem optycznie aktywnych jonów  $\text{Gd}^{3+}$  [204, 205]. Materiały optyczne domieszkowane jonami ziem rzadkich na bazie kryształów typu  $\text{MF}_3$  ( $M = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$ ) znalazły zastosowanie w konstrukcji diod elektroluminescencyjnych LED [206-209], wyświetlaczy optycznych [210], scyntylatorów [211], laserów [212], bezrtęciowych lamp fluorescencyjnych, a także wyświetlaczy plazmowych [213]. Materiały optyczne zawierające kryształy typu  $\text{MF}_3$  ( $M = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$ ) stosowane są z powodzeniem również w bioobrazowaniu medycznym [214]. Co istotne, podstawienie trójwartościowych jonów ziem rzadkich w macierzystej sieci krystalicznej  $\text{MF}_3$  odbywa się bez kompensacji ładunku elektrostatycznego.



### 2.2.3. Nanokryształy MF<sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Ba) oraz MF<sub>3</sub> (M = Y, La, Gd) w materiałach dwufazowych

Przedstawiony w kolejnych podrozdziałach przegląd literatury stanowi zestawienie dotychczasowego stanu wiedzy w zakresie syntezy oraz charakterystyki domieszkowanych optycznie aktywnymi jonami Eu<sup>3+</sup> tlenkowo-fluorkowych materiałów amorficzno-kryształicznych zawierających nanokryształy typu MF<sub>2</sub> (gdzie M = Ca, Sr, Ba) oraz MF<sub>3</sub> (gdzie M = Y, La, Gd).

Detekcja nanokryształów fluorkowych w materiałach dwufazowych odbywa się metodą rentgenowskiej analizy fazowej XRD (ang. *X-ray Diffraction*) oraz technikami mikroskopii elektronowej, spośród których najczęściej wykorzystuje się skaningową mikroskopię elektronową SEM (ang. *Scanning Electron Microscopy*) oraz transmisyjną mikroskopię elektronową TEM (ang. *Transmission Electron Microscopy*). Charakter amorficzny materiału stwierdzany jest brakiem linii dyfrakcyjnych na rejestrowanym dyfraktogramie rentgenowskim. Wówczas rejestrowane jest zazwyczaj szerokie pasmo związane z uporządkowaniem bliskiego zasięgu wewnątrz matrycy amorficznej [215, 216]. Zarejestrowanie linii dyfrakcyjnych na dyfraktogramie rentgenowskim wskazuje na obecność w badanej matrycy kryształów. Padająca wówczas monochromatyczna wiązka promieniowania rentgenowskiego ulega ugięciu, a w oparciu o położenia kątowe linii dyfrakcyjnych możliwe jest przeprowadzenie analizy składu fazowego. Analiza rentgenograficzna zazwyczaj nie służy wyłącznie do jakościowej identyfikacji fazy kryształicznej, ale również do oszacowania wielkości otrzymanych kryształów, w której wykorzystuje się zależność między wielkością kryształitów a poszerzeniem profilu linii dyfrakcyjnych. Relację tą określa równanie Scherrera:

$$D = \frac{K\lambda}{B_0 \cos \theta}$$

w którym D oznacza średnią wielkość kryształitów,  $\lambda$  jest długością fali padającego promieniowania rentgenowskiego, K stanowi stałą Scherrera,  $\theta$  jest kątem Bragga, natomiast B stanowi szerokość połówkową analizowanej linii dyfrakcyjnej. Prostota obliczeń metodą Scherrera czyni ją podstawową metodą szacowania wielkości kryształitów rozproszonych w strukturze wielu materiałów dwufazowych. Badania strukturalne przeprowadzane metodami mikroskopowymi, pozwalającymi na obrazowanie mikrostruktury materiałów dwufazowych, opierają się z kolei na oddziaływaniu wiązki

elektronów z materiałem. W trybie transmisyjnym TEM do tworzenia obrazu struktury próbki wykorzystywane są elektrony przenikające przez badany materiał. W trybie skaningowym SEM uzyskanie kontrastu topograficznego jest możliwe dzięki emitowanym przez próbkę elektronom wtórnym. Metody mikroskopowe stały się w ostatnich latach jedną z najpowszechniejszych technik badań mikrostruktury materiałów dwufazowych.

Domieszkowane optycznie aktywnymi jonami  $\text{Eu}^{3+}$  materiały dwufazowe z rozproszonymi w matrycach amorficznych nanokryształami  $\text{MF}_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), bądź  $\text{MF}_3$  ( $M = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$ ) otrzymywane są głównie na drodze kontrolowanej obróbki termicznej szkieł uzyskiwanych metodą wysokotemperaturowego topienia [97, 105, 111, 217-229], natomiast mniej prac jest poświęconych badaniom nad materiałami żelazowymi [107, 179, 230-235]. Dla opisanych w literaturze dwufazowych materiałów amorficzno-krystalicznych zidentyfikowano obecność nanokryształów fluorkowych  $\text{MF}_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) lub  $\text{MF}_3$  ( $M = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$ ) o zróżnicowanej wielkości od 3 nm dla  $\text{BaF}_2$  [107], aż do 170 nm dla  $\text{CaF}_2$  [111], zależnie od składu wyjściowych materiałów amorficznych, a także temperatury oraz czasu ich obróbki termicznej. Składy chemiczne wyjściowych materiałów amorficznych, warunki ich obróbki termicznej, a także wielkości otrzymanych nanokryształów fluorkowych zestawiono w Tabeli 5 (dla materiałów dwufazowych zawierających nanokryształy typu  $\text{MF}_2$ ) oraz Tabeli 6 (dla materiałów dwufazowych zawierających nanokryształy typu  $\text{MF}_3$ ).

**Tabela 5.** Wielkości nanokryształów typu MF<sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Ba) w materiałach dwufazowych domieszkowanych jonami Eu<sup>3+</sup> oraz warunki wytopu i obróbki termicznej szkieł opisanych w dostępnej literaturze.

Lp.	Skład szkieł lub kserożeli (% mol)	Faza krystaliczna	Wytop		Obróbka termiczna		Wielkość kryształitów	Lit.
			temperatura	czas	temperatura	czas		
1.	(60SiO <sub>2</sub> -15B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15Na <sub>2</sub> O-8CaF <sub>2</sub> -2NaF): 0,25% Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>(a)</sup>	CaF <sub>2</sub>	1270°C	30 min	620°C	1 godz.	26,6 nm	[105]
					650°C	1 godz.	36,5 nm	
					680°C	1 godz.	44,9 nm	
2.	60SiO <sub>2</sub> -16CaF <sub>2</sub> -9Na <sub>2</sub> O-7CaO-5K <sub>2</sub> O- 2MgO-1Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>(a)</sup>	CaF <sub>2</sub>	1400°C	3 godz.	550°C	10 godz.	25 nm – 30 nm	[111]
					560°C	10 godz.	60 nm – 90 nm	
					570°C	10 godz.	150 nm – 170 nm	
3.	(45SiO <sub>2</sub> -25CaF <sub>2</sub> -20Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10CaO): 4% EuF <sub>3</sub> <sup>(a)</sup>	CaF <sub>2</sub>	1500°C	1 godz.	700°C	4 godz.	~10 nm	[218]
4.	(50SiO <sub>2</sub> -30CaF <sub>2</sub> -20Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ):3% EuF <sub>3</sub> <sup>(a)</sup>	CaF <sub>2</sub>	1350°C - 1400°C	45 min	660°C	2 godz.	~17 nm	[219]
5.	(95SiO <sub>2</sub> -5CaF <sub>2</sub> ):1Eu <sup>3+(b)</sup>	CaF <sub>2</sub>	---	---	800°C	1 godz.	16 nm ± 1 nm	[230]
6.	50SiO <sub>2</sub> -20ZnF <sub>2</sub> -16SrF <sub>2</sub> -10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -4EuF <sub>3</sub> <sup>(a)</sup>	SrF <sub>2</sub>	1400°C	1 godz.	660	2 godz.	~10 nm	[218]
7.	(50SiO <sub>2</sub> -20ZnF <sub>2</sub> -20SrF <sub>2</sub> -10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ): 3% EuF <sub>3</sub> <sup>(a)</sup>	SrF <sub>2</sub>	1350°C - 1400°C	45 min.	650	2 godz.	~20 nm	[219]
8.	(50SiO <sub>2</sub> -20ZnF <sub>2</sub> -20SrF <sub>2</sub> -10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ): 1% EuF <sub>3</sub> <sup>(a)</sup>	SrF <sub>2</sub>	1400°C	45 min	660°C	2 godz.	19 nm	[220]
9.	50SiO <sub>2</sub> -22Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20SrF <sub>2</sub> -6NaF-2EuF <sub>3</sub> <sup>(a)</sup>	SrF <sub>2</sub>	1430°C	45 min	590°C	1 godz.	9 nm	[221]
					620°C	1 godz.	22 nm	
10.	73TeO <sub>2</sub> -18SrF <sub>2</sub> -4BaO-3Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>(a)</sup>	SrF <sub>2</sub>	800°C (1. faza wytopu), 700°C (2. faza wytopu)	30 min (1. faza wytopu), 30 min (2. faza wytopu)	370°C	7 godz.	17 nm	[222]
						9 godz.	19 nm	
						12 godz.	20 nm	
						24 godz.	21 nm	
11.	50SiO <sub>2</sub> -20Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -19SrF <sub>2</sub> -10NaF-1EuF <sub>3</sub> <sup>(a)</sup>	SrF <sub>2</sub>	1450°C	brak danych	600°C 650°C	1 godz. 1 godz.	14.91 nm ± 0.39 23.3 nm ± 1.7	[223]

<sup>(a)</sup> materiały otrzymane metodą wysokotemperaturowego topienia

<sup>(b)</sup> materiały otrzymane niskotemperaturową metodą zol-żel

**Tabela 5. (Kontynuacja)**

Lp.	Skład szkieł lub kserożeli (% mol)	Faza krystaliczna	Wytop		Obróbka termiczna		Wielkość krystalitów	Lit.
			temperatura	czas	temperatura	czas		
12.	40SiO <sub>2</sub> -25Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -19SrF <sub>2</sub> -15Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - 1EuF <sub>3</sub> <sup>(a)</sup>	SrF <sub>2</sub>	1450°C	brak danych	600°C	1 godz.	6.75 nm ± 0.25	[223]
					650°C	1 godz.	21.36 nm ± 0.74	
					700°C	1 godz.	60.0 nm ± 3.5	
					800°C	1 godz.	117 nm ± 18	
13.	(95SiO <sub>2</sub> -5BaF <sub>2</sub> ):1% Eu <sup>3+</sup> <sup>(b)</sup>	BaF <sub>2</sub>	---	---	320	1 godz.	3 nm – 4 nm	[107]
					540	1 godz.	3 nm – 4 nm	
					800	1 godz.	7 nm	
14.	50SiO <sub>2</sub> -20Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -18BaF <sub>2</sub> -7NaF-5EuF <sub>3</sub> <sup>(a)</sup>	BaF <sub>2</sub>	1500°C	1 godz.	650	2 godz.	~40 nm	[218]
13.	(60SiO <sub>2</sub> -20ZnF <sub>2</sub> -20BaF <sub>2</sub> ):3% EuF <sub>3</sub> <sup>(a)</sup>	BaF <sub>2</sub>	1350°C - 1400°C	45 min.	650	2 godz.	~19 nm	[219]
15.	(65SiO <sub>2</sub> -14,5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -11,5Na <sub>2</sub> O-9BaF <sub>2</sub> ): 0,1% EuF <sub>3</sub> <sup>(a)</sup>	BaF <sub>2</sub>	1450°C	30 min	630	2 godz.	47 nm	[224]
16.	68SiO <sub>2</sub> -15BaF <sub>2</sub> -13K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -2,75La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 1Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,25Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>(a)</sup>	BaF <sub>2</sub>	1450°C	1 godz.	600	24 godz.	6 nm – 10 nm	[225]
					650	24 godz.	10 nm – 20 nm	

<sup>(a)</sup> materiały otrzymane metodą wysokotemperaturowego topienia

<sup>(b)</sup> materiały otrzymane niskotemperaturową metodą zol-żel

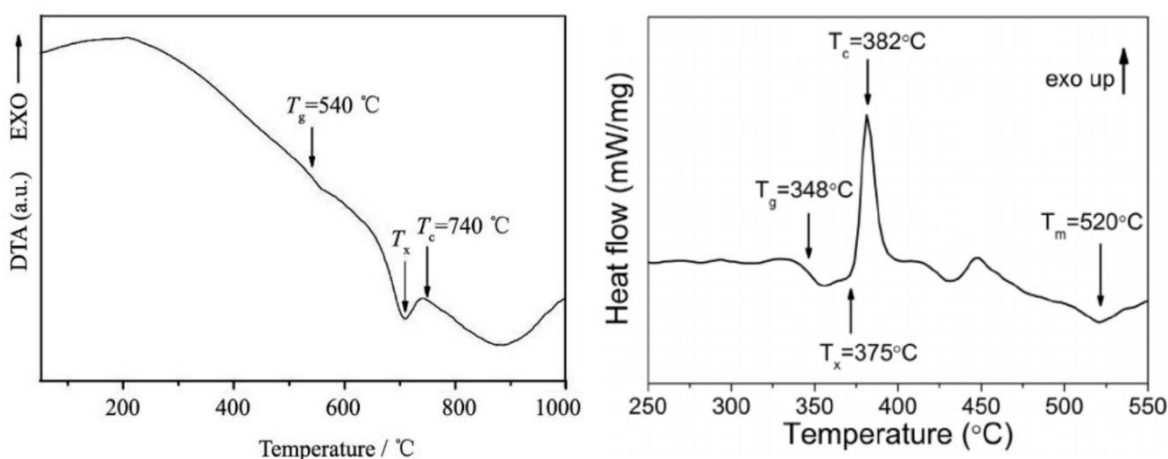
**Tabela 6.** Wielkości nanokryształów typu MF<sub>3</sub> (M = Y, La, Gd) w materiałach dwufazowych domieszkowanych jonami Eu<sup>3+</sup> oraz warunki wytopu i obróbki termicznej szkieł opisanych w dostępnej literaturze.

Lp.	Skład szkieł lub kserożeli (% mol)	Faza krystaliczna	Wytop		Obróbka termiczna		Wielkość kryształitów	Lit.
			temperatura	czas	temperatura	czas		
1.	(45SiO <sub>2</sub> -27Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -16NaF-12YF <sub>3</sub> ): 0,1% EuF <sub>3</sub> <sup>(a)</sup> (45SiO <sub>2</sub> -27Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -16NaF-12YF <sub>3</sub> ): 1% EuF <sub>3</sub> <sup>(a)</sup>	YF <sub>3</sub>	1400°C	30 min	670°C	2 godz.	~22 nm	[226]
2.	(44SiO <sub>2</sub> -28Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -17NaF-11YF <sub>3</sub> ): x% EuF <sub>3</sub> <sup>(a)</sup> (x = 0,1; 0,2; 0,5; 0,8)	YF <sub>3</sub>	brak danych	brak danych	620°C	2 godz.	26 nm	[229]
3.	(90SiO <sub>2</sub> -10YF <sub>3</sub> ):0,1% Eu <sup>3+</sup> <sup>(b)</sup>	YF <sub>3</sub>	---	---	675°C	brak danych	~11 nm	[232]
4.	(55SiO <sub>2</sub> -20Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15Na <sub>2</sub> O-10LaF <sub>3</sub> ): 0,5% Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>(a)</sup>	LaF <sub>3</sub>	1600°C	1,5 godz.	620°C	40 godz.	20 nm	[95]
5.	(44SiO <sub>2</sub> -28Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -17NaF-11LaF <sub>3</sub> ): x% EuF <sub>3</sub> <sup>(a)</sup> (x = 0,1; 0,3; 0,5)	LaF <sub>3</sub>	1450°C	2 godz.	690°C	2 godz.	22 – 31 nm	[227]
6.	89,9SiO <sub>2</sub> -10LaF <sub>3</sub> -0,1EuF <sub>3</sub> <sup>(b)</sup>	LaF <sub>3</sub>	---	---	800°C 1000°C	brak danych	12 nm 14 nm	[233]
7.	90SiO <sub>2</sub> -(10-x)La(O,F)-xEu(O,F) <sup>(b)</sup> (x = 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0)	LaF <sub>3</sub>	---	---	300 - 500	brak danych	< 10 nm	[234]
8.	90SiO <sub>2</sub> -9GdF <sub>3</sub> -1EuF <sub>3</sub> <sup>(b)</sup>	GdF <sub>3</sub>	---	---	400°C	10 min	~5 nm	[179]
9.	(44SiO <sub>2</sub> -28Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -17NaF-11GdF <sub>3</sub> ): 0,1% EuF <sub>3</sub> <sup>(a)</sup>	GdF <sub>3</sub>	1400°C	30 min	610°C 630°C 650°C 670°C	2 godz. 2 godz. 2 godz. 2 godz.	10 nm 12 nm 16 nm 18 nm	[228]
10.	(80SiO <sub>2</sub> -20GdF <sub>3</sub> ):0,5% Eu <sup>3+</sup> <sup>(b)</sup>	GdF <sub>3</sub>	---	---	550°C	1 min 3 godz. 8 godz.	7,2 ± 0,5 – 9,0 ± 0,5	[235]

<sup>(a)</sup> materiały otrzymane metodą wysokotemperaturowego topienia

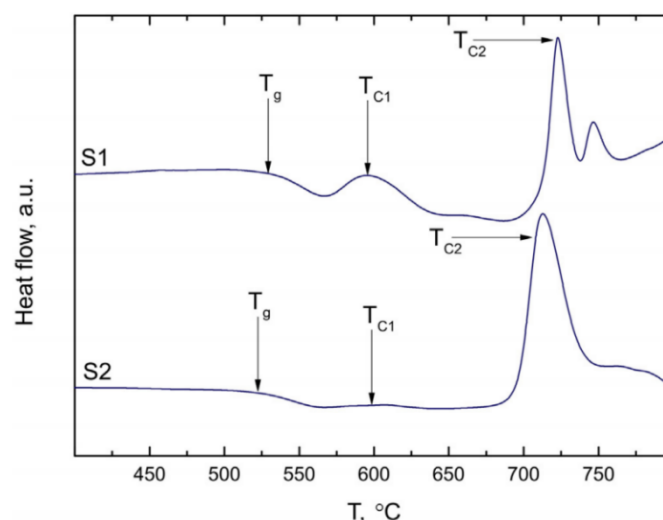
<sup>(b)</sup> materiały otrzymane niskotemperaturową metodą zol-żel

Otrzymywanie nanokryształów fluorkowych w matrycach amorficznych zazwyczaj poprzedzone jest przeprowadzeniem termicznej analizy różnicowej DTA (ang. *Differential Thermal Analysis*), bądź badań metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC (ang. *Differential Scanning Calorimetry*), co pozwala na oszacowanie zakresu temperaturowego prowadzenia dalszej obróbki termicznej.



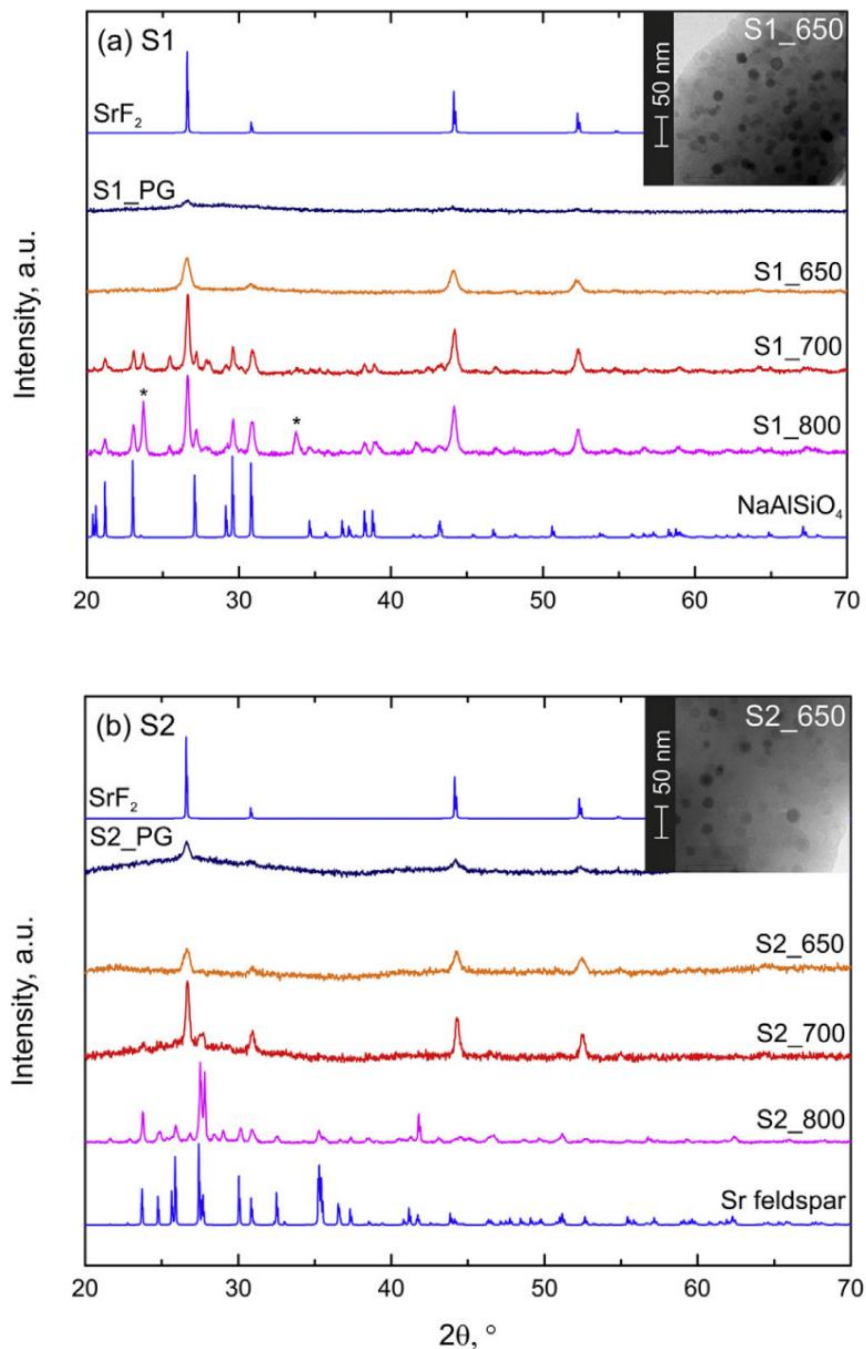
**Rys. 21.** Krzywa DTA zarejestrowana dla szkieł o składzie  $(60\text{SiO}_2\text{-}15\text{B}_2\text{O}_3\text{-}15\text{Na}_2\text{O-}8\text{CaF}_2\text{-}2\text{NaF}):0,25\%\text{Eu}_2\text{O}_3$  (% mol) (po lewej) [103] oraz krzywa DSC zarejestrowana dla wyjściowych szkieł o składzie  $73\text{TeO}_2\text{-}18\text{SrF}_2\text{-}4\text{BaO-}3\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}2\text{Eu}_2\text{O}_3$  (% mol) (po prawej) [222].

W oparciu o krzywą DTA zarejestrowaną dla szkieł o składzie  $(60\text{SiO}_2\text{-}15\text{B}_2\text{O}_3\text{-}15\text{Na}_2\text{O-}8\text{CaF}_2\text{-}2\text{NaF}):0,25\%\text{Eu}_2\text{O}_3$  (% mol) wyznaczono początek krystalizacji  $\text{CaF}_2$  w temp.  $708^\circ\text{C}$  ( $T_x$ ), natomiast maksimum piku egzotermicznego zarejestrowano w temp.  $740^\circ\text{C}$  ( $T_c$ ). Temperatura zeszklenia ( $T_g$ ) została zidentyfikowana w temp.  $540^\circ\text{C}$ . W celu otrzymania materiałów typu szkło-ceramika, kontrolowana obróbka termiczna wyjściowych szkieł została przeprowadzona w temperaturach wybranych z zakresu między  $T_x$  oraz  $T_c$ , tj. w temp.  $620^\circ\text{C}$ ,  $650^\circ\text{C}$  oraz  $680^\circ\text{C}$  [105]. Również dla szkieł o składzie  $73\text{TeO}_2\text{-}18\text{SrF}_2\text{-}4\text{BaO-}3\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}2\text{Eu}_2\text{O}_3$  (% mol) w oparciu o zarejestrowaną krzywą DSC zidentyfikowano początek ( $T_x = 375^\circ\text{C}$ ) oraz maksimum ( $T_c = 382^\circ\text{C}$ ) piku egzotermicznego odpowiadającego krystalizacji  $\text{SrF}_2$ , a temperatura zeszklenia ( $T_g$ ) została wyznaczona na  $348^\circ\text{C}$ . Temperatura, w której przeprowadzono kontrolowaną obróbkę termiczną wyjściowych szkieł, tj.  $370^\circ\text{C}$  została zatem wybrana z zakresu temperaturowego między  $T_x$  oraz  $T_c$  [222]. Krzywe DTA oraz DSC zostały przedstawione na Rys. 21.



**Rys. 22.** Krzywe DTA dla szkielek o składzie:  $40\text{SiO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}19\text{SrF}_2\text{-}15\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}1\text{EuF}_3$  (% mol) (S1) oraz  $50\text{SiO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}19\text{SrF}_2\text{-}10\text{NaF-}1\text{EuF}_3$  (% mol) (S2) [223].

Interesujące rezultaty uzyskała grupa badawcza A. Antuzevics dla szkielek o składzie  $40\text{SiO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}19\text{SrF}_2\text{-}15\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}1\text{EuF}_3$  (% mol) (S1) oraz  $50\text{SiO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}19\text{SrF}_2\text{-}10\text{NaF-}1\text{EuF}_3$  (% mol) (S2), dla których zarejestrowane krzywe DTA przedstawiono na Rys. 22. Temperatura zeszklenia ( $T_g$ ) została oszacowana na  $530^\circ\text{C}$  niezależnie od składu badanych szkielek. Temperatury krystalizacji fazy  $\text{SrF}_2$  ( $T_{c1}$ ) zostały zidentyfikowane w temp.  $595 \pm 5^\circ\text{C}$  dla szkielek o składzie  $40\text{SiO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}19\text{SrF}_2\text{-}15\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}1\text{EuF}_3$  (% mol) oraz temp.  $598 \pm 5^\circ\text{C}$  dla szkielek  $50\text{SiO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}19\text{SrF}_2\text{-}10\text{NaF-}1\text{EuF}_3$  (% mol). Analiza intensywnych pików egzotermicznych ( $T_{c2}$ ) na zarejestrowanych krzywych DTA oraz ich identyfikacja została uzupełniona o badania rentgenowskiej analizy fazowej XRD. Dla szkielek o składzie  $40\text{SiO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}19\text{SrF}_2\text{-}15\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}1\text{EuF}_3$  (% mol) wygrzewanych w temp.  $700^\circ\text{C}$  zarejestrowano poza liniami dyfrakcyjnymi wskazującymi na obecność kryształów  $\text{SrF}_2$ , także linie dyfrakcyjne charakterystyczne dla nefelinu ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ). W toku dalszego wzrostu temperatury obróbki termicznej do  $800^\circ\text{C}$  zarejestrowano dodatkowe linie dyfrakcyjne, które ujawniły obecność kryształów o strukturze sodalitu. Zaobserwowano także, że podczas obróbki termicznej szkielek o składzie  $50\text{SiO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}19\text{SrF}_2\text{-}10\text{NaF-}1\text{EuF}_3$  (% mol) w temp.  $800^\circ\text{C}$  następuje wstrzymanie krystalizacji fazy  $\text{SrF}_2$  na poczet nowej fazy krystalicznej o strukturze skaleni. Dyfraktogramy rentgenowskie XRD oraz zdjęcia TEM szkielek poddanych procesowi obróbki termicznej w temperaturze  $650^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  oraz  $800^\circ\text{C}$  zostały przedstawione na Rys. 23 [223].

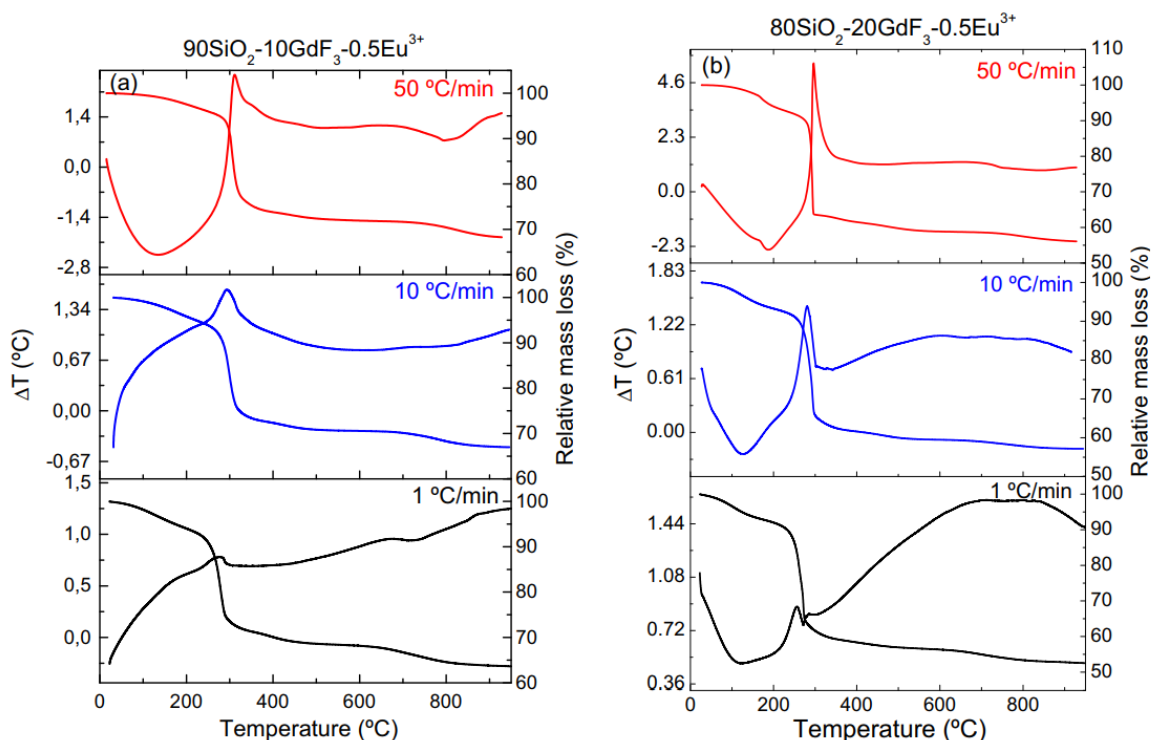


**Rys. 23.** Dyfraktogramy rentgenowskie XRD szkieł  $40\text{SiO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}19\text{SrF}_2\text{-}15\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}1\text{EuF}_3$  (% mol) (S1) oraz  $50\text{SiO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}19\text{SrF}_2\text{-}10\text{NaF}\text{-}1\text{EuF}_3$  (% mol) (S2) po obróbce termicznej prowadzonej w temp. 650°C, 700°C oraz 800°C. Przedstawiono również zdjęcia mikroskopowe TEM otrzymanych materiałów szklano-ceramicznych po obróbce cieplnej w temp. 650°C [223].

Krystalizacja faz fluorkowych w materiałach zol-żelowych odbywa się w temperaturach około 300°C i jest związana z ubytkiem masy w stosunku do wyjściowych kserożeli wskutek zachodzącej reakcji chemicznej rozkładu soli



trifluorooctanów. Krzywe TG/DTA zarejestrowane dla materiałów zol-żelowych o składzie  $(90\text{SiO}_2-10\text{GdF}_3):0,5\text{Eu}^{3+}$  (% mol) oraz  $(80\text{SiO}_2-20\text{GdF}_3):0,5\text{Eu}^{3+}$  (% mol) przedstawiono na Rys. 24. Krzywe zostały zarejestrowane przy różnych szybkościach przyrostu temperatury.

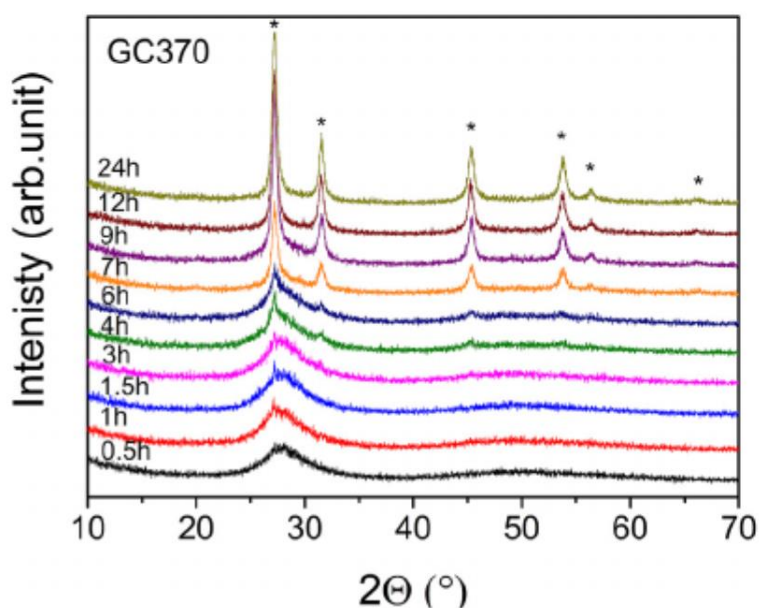


**Rys. 24.** Krzywe TG/DTA zarejestrowane przy różnych szybkościach przyrostu temperatury dla kserożeli o składzie  $90\text{SiO}_2-10\text{GdF}_3$  (% mol) (a) oraz  $80\text{SiO}_2-20\text{GdF}_3$  (% mol) (b) domieszkowanych  $0,5\%$  mol  $\text{Eu}^{3+}$  [235].

Pierwszy zidentyfikowany spadek masy oszacowany na 3% - 5% dla kserożeli o składzie  $(90\text{SiO}_2-10\text{GdF}_3):0,5\text{Eu}^{3+}$  (% mol) oraz 6% - 8% dla kserożeli o składzie  $(80\text{SiO}_2-20\text{GdF}_3):0,5\text{Eu}^{3+}$  (% mol) został zidentyfikowany w zakresie temperaturowym od  $100^\circ\text{C}$  do  $180^\circ\text{C}$  i został przypisany desorpcji wody oraz odparowaniu rozpuszczalników organicznych zastosowanych podczas syntezy. Kolejny spadek masy zaobserwowany w zakresie temperaturowym od  $250^\circ\text{C}$  do  $325^\circ\text{C}$  na poziomie bliskim 30% związany jest z rozkładem termicznym trifluorooctanu gadolinu(III),  $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ . Zależnie od szybkości grzania maksima pików egzotermicznych związanych z krystalizacją fazy  $\text{GdF}_3$  zarejestrowane zostały pomiędzy  $276^\circ\text{C}$  do  $316^\circ\text{C}$  dla kserożeli o składzie  $(90\text{SiO}_2-10\text{GdF}_3):0,5\text{Eu}^{3+}$  (% mol) oraz pomiędzy  $272^\circ\text{C}$  do  $296^\circ\text{C}$  dla kserożeli o składzie

(80SiO<sub>2</sub>-20GdF<sub>3</sub>):0,5%Eu<sup>3+</sup> (% mol). Finalnie obróbka termiczna kserożeli celem otrzymania materiałów dwufazowych została przeprowadzona w temp. 500°C.

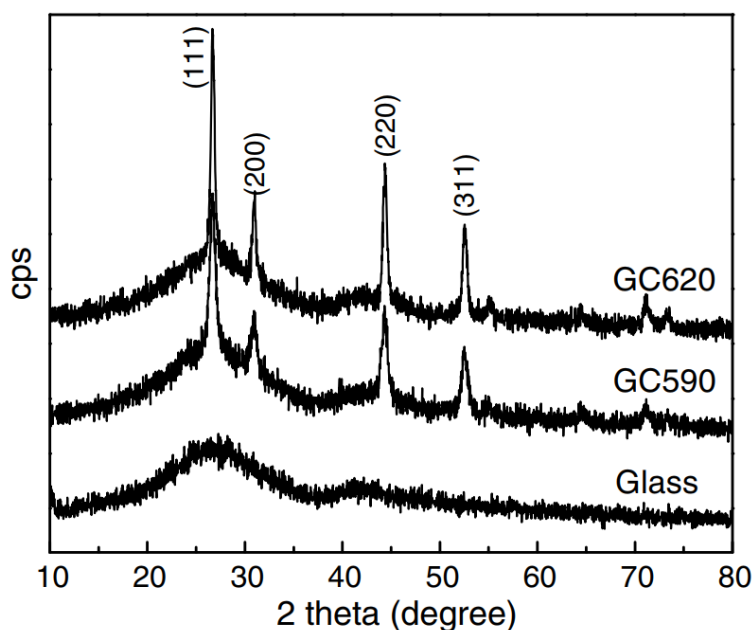
Obecność kryształów typu MF<sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Ba) lub MF<sub>3</sub> (M = Y, La, Gd) po przeprowadzonej w sposób kontrolowany obróbce termicznej materiałów amorficznych, jest identyfikowana w oparciu o dyfraktogramy wzorcowe wskazanych faz fluorkowych. Część z przedstawionych w literaturze badań w zakresie otrzymywania dwufazowych materiałów amorficzno-kryształicznych koncentruje się na określeniu wpływu temperatury oraz czasu obróbki termicznej materiałów wyjściowych na wielkość kryształitów fluorkowych. Badania takie zostały przeprowadzone dla szkieł o składzie 73TeO<sub>2</sub>-18SrF<sub>2</sub>-4BaO-3Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (% mol), które poddano obróbce cieplnej w temp. 370°C w interwałach czasowych od 30 minut do 24 godz. Dyfraktogramy rentgenowskie otrzymanych materiałów szklano-ceramicznych przedstawiono na Rys. 25 [222].



**Rys. 25.** Dyfraktogramy rentgenowskie XRD zarejestrowane dla materiałów szklano-ceramicznych otrzymanych poprzez wygrzewanie szkieł 73TeO<sub>2</sub>-18SrF<sub>2</sub>-4BaO-3Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (% mol) w temp. 370°C w różnych interwałach czasowych [222].

Rezultatem wydłużenia czasu obróbki termicznej wyjściowych szkieł było zwężenie oraz znaczny wzrost intensywności zarejestrowanych linii dyfrakcyjnych, czemu towarzyszył sukcesywny wzrost średniej wielkości nanokryształów SrF<sub>2</sub> od 17 nm (7 godz.), poprzez 19 nm (9 godz.), 20 nm (12 godz.) do 21 nm (24 godz.). Podobną relację związaną ze zwężeniem linii dyfrakcyjnych zaobserwowano dla materiałów szklano-ceramicznych

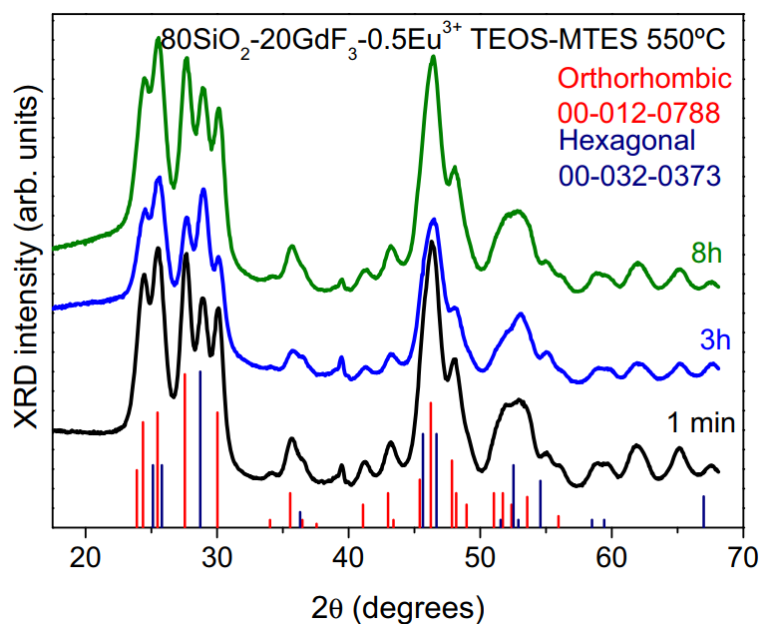
zawierających nanokryształy  $\text{SrF}_2$ , które otrzymano podczas wzrostu temperatury obróbki termicznej szkielek  $50\text{SiO}_2\text{-}22\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{SrF}_2\text{-}6\text{NaF}\text{-}2\text{EuF}_3$  (% mol) z  $590^\circ\text{C}$  do  $620^\circ\text{C}$  [221]. W czasie wzrostu temperatury obróbki termicznej przeprowadzonej w czasie 1 godz. zidentyfikowano wzrost średniej wielkości kryształitów z 9 nm ( $590^\circ\text{C}$ ) do 22 nm ( $620^\circ\text{C}$ ). Zarejestrowane dyfraktogramy rentgenowskie przedstawiono na Rys. 26.



**Rys. 26.** Dyfraktogram rentgenowski XRD szkła o składzie  $50\text{SiO}_2\text{-}22\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{SrF}_2\text{-}6\text{NaF}\text{-}2\text{EuF}_3$  (% mol) oraz materiałów szklano-ceramicznych otrzymanych podczas obróbki termicznej w temp.  $590^\circ\text{C}$  (GC590) oraz  $620^\circ\text{C}$  (GC620) [221].

Podobne efekty związane ze zmianą profilu linii dyfrakcyjnych wskutek zmiany czasu i temperatury prowadzenia obróbki termicznej zaobserwowano również dla innych opisanych w literaturze materiałów dwufazowych zawierających nanokryształy  $\text{CaF}_2$  [105, 111, 217],  $\text{SrF}_2$  [223],  $\text{BaF}_2$  [107, 225],  $\text{YF}_3$  [232],  $\text{LaF}_3$  [233] oraz  $\text{GdF}_3$  [228].

Interesujące rezultaty otrzymała grupa badawcza J.J. Velázquez dla amorficzno-kryształicznych materiałów zol-żelowych otrzymanych w czasie obróbki termicznej kserożeli o składzie  $(80\text{SiO}_2\text{-}20\text{GdF}_3)\text{:}0,5\%\text{Eu}^{3+}$  (% mol), dla których zidentyfikowano równoległą krystalizację fazy  $\text{GdF}_3$  o strukturze rombowej i heksagonalnej [235]. Współistnienie odmian polikryształicznych fazy  $\text{GdF}_3$  odnotowano po obróbce cieplnej przeprowadzonej w temperaturze  $550^\circ\text{C}$  w czasie 1 minuty, 3 godz. oraz 8 godz. Dyfraktogramy rentgenowskie zarejestrowane w różnych interwałach czasowych przedstawiono na Rys. 27.



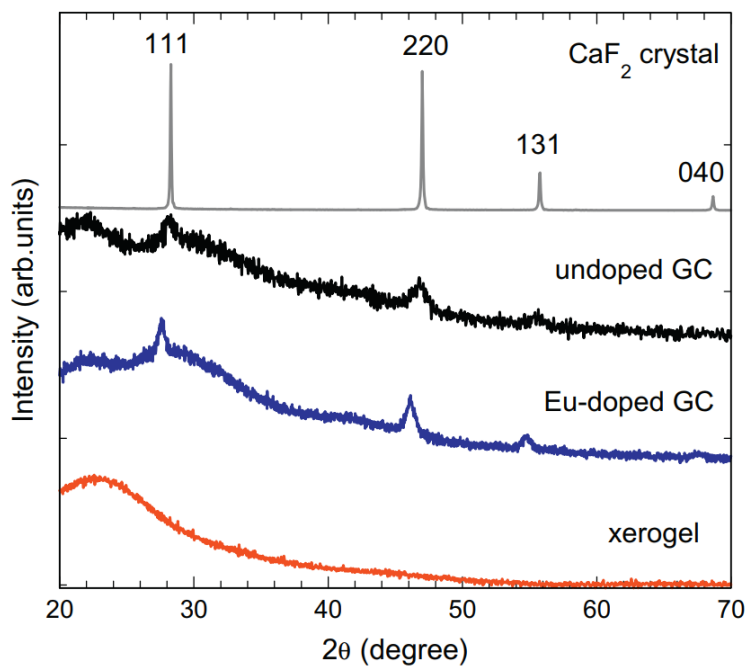
**Rys. 27.** Dyfraktogramy rentgenowskie XRD materiałów dwufazowych zawierających nanokryształy  $GdF_3$  otrzymanych podczas obróbki termicznej kserożeli krzemionkowych o składzie  $(80SiO_2-20GdF_3):0,5\%Eu^{3+}$  w temp.  $550^\circ C$  przez 1 min, 3 godz. lub 8 godz. [235].

W oparciu o zarejestrowane dyfraktogramy wyznaczono średnie wielkości kryształitów  $GdF_3$  o strukturze rombowej i heksagonalnej, których wartości zestawiono w Tabeli 7. Zgodnie z zamieszczonymi danymi nie zaobserwowano znaczących zmian w średniej wielkości nanokryształów  $GdF_3$  krystalizujących w układzie heksagonalnym, natomiast w efekcie wydłużenia czasu prowadzonej obróbki cieplnej zaobserwowano nieznaczne zmniejszenie wielkości nanokryształów  $GdF_3$  o strukturze rombowej.

**Tabela 7.** Wielkości nanokryształów  $GdF_3$  krystalizujących w układzie heksagonalnym i rombowym otrzymanych podczas obróbki termicznej kserożeli o składzie  $(80SiO_2-20GdF_3):0,5\%Eu^{3+}$  w temp.  $550^\circ C$  w różnych interwałach czasowych [235].

	Średnia wielkość kryształitów $GdF_3$		
	1 min.	3 godz.	8 godz.
faza heksagonalna	$7,6 \pm 0,5$	$7,2 \pm 0,5$	$7,3 \pm 0,5$
faza rombowa	$9,0 \pm 0,5$	$8,4 \pm 0,5$	$7,7 \pm 0,5$

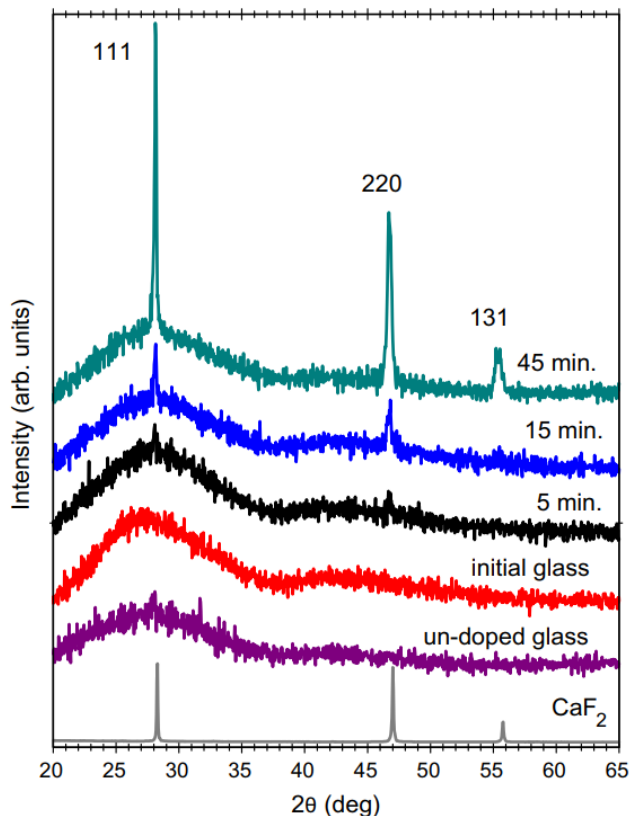
Według niektórych doniesień literaturowych wprowadzenie optycznie czynnych jonów  $\text{Eu}^{3+}$  do matrycy amorficznej ma szczególne znaczenie w procesie kształtowania kryształów fluorkowych, ponieważ przypisuje się im rolę zarodków krystalizacji. Tendencję taką odnotowano dla materiałów zol-żelowych otrzymanych przez M. Secu [230]. Porównując dyfraktogramy rentgenowskie materiałów dwufazowych otrzymanych poprzez obróbkę termiczną w temp.  $800^\circ\text{C}$  wyjściowych kserożeli o składzie  $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{CaF}_2$  (% mol) domieszkowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$  (1% mol) jak i niedomieszkowanych, lepiej wykształcone linie dyfrakcyjne zarejestrowano dla materiałów domieszkowanych (Rys. 28). Metodą Scherrera oszacowano średnie wielkości nanokryształów  $\text{CaF}_2$ , które w przypadku materiałów domieszkowanych są dwukrotnie większe ( $16\text{ nm} \pm 1\text{ nm}$ ) w stosunku do materiałów niedomieszkowanych ( $8\text{ nm} \pm 1\text{ nm}$ ).



**Rys. 28.** Dyfraktogramy rentgenowskie XRD zarejestrowane dla wyjściowych kserożeli o składzie  $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{CaF}_2$  (% mol) oraz dwufazowych materiałów amorficzno-krystalicznych domieszkowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$  (1% mol) oraz niedomieszkowanych [230].

Interesujące rezultaty pozwalające potwierdzić pełnienie przez jony  $\text{Eu}^{3+}$  roli zarodków krystalizacji otrzymano także dla innych materiałów szklano-ceramicznych zawierających nanokryształy  $\text{CaF}_2$  [217]. W tym celu porównano dyfraktogramy rentgenowskie szkieł  $49\text{SiO}_2\text{-}29\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}19\text{CaF}_2\text{-}3\text{EuF}_3$  (% mol) poddanych obróbce termicznej w różnych

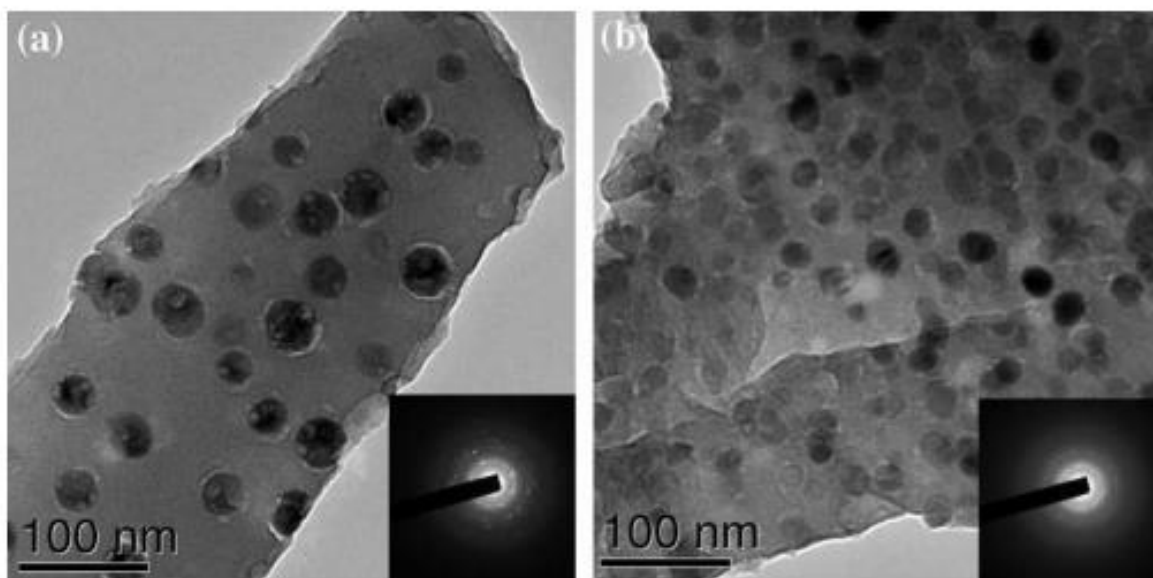
warunkach czasu i temperatury (5 minut oraz 15 minut w temp. 730°C, a także 45 minut w temp. 760°C) z dyfraktogramem rentgenowskim zarejestrowanym dla matrycy szklistej bez zawartości jonów  $\text{Eu}^{3+}$  uprzednio wygrzanej w temp. 800°C przez 30 minut (Rys. 29).



**Rys. 29.** Dyfraktogramy rentgenowskie XRD szkieł 49SiO<sub>2</sub>-29Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-19CaF<sub>2</sub>-3EuF<sub>3</sub> (% mol) poddanych obróbce termicznej w temp. 730°C w ciągu 5 min oraz 15 min, a także w temp. 760°C przez 45 min. Przedstawiono również dyfraktogram zarejestrowany dla szkieł niedomieszkowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$  po obróbce w temp. 800°C przez 30 min. [217].

Podczas wydłużania czasu oraz zwiększania temperatury obróbki termicznej wyjściowych szkieł domieszkowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$  zaobserwowano postępujący wzrost intensywności linii dyfrakcyjnych, a średnie wielkości otrzymanych kryształów CaF<sub>2</sub> oszacowano na 35 nm (730°C, 5 min), 45 nm (730°C, 15 min) oraz 130 nm (760°C, 45 min). Mimo przeprowadzenia obróbki termicznej szkieł niedomieszkowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$  na dyfraktogramie rentgenowskim nie zarejestrowano linii dyfrakcyjnych, co potwierdziło ich amorficzny charakter. Rezultaty przeprowadzonych badań jednoznacznie potwierdziły zatem szczególny udział jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w procesie krystalizacji fazy CaF<sub>2</sub> w badanych szkiełach. Podobne wnioski związane z rolą jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w matrycy szklistej wyciągnął

D. Chen i współpracownicy dla szkła o składzie  $44\text{SiO}_2\text{-}28\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}17\text{NaF-}11\text{LaF}_3$  (% mol) domieszkowanego 0,5% mol  $\text{Eu}^{3+}$  poddanego obróbce termicznej w temp.  $690^\circ\text{C}$  w ciągu 2 godz. [227]. Zarówno na podstawie dyfraktogramów rentgenowskich, jak i zdjęć mikroskopowych TEM zaobserwowano spadek wielkości nanokryształów  $\text{LaF}_3$  z  $\sim 35$  nm dla materiału szklano-ceramicznego niedomieszkowanego do  $\sim 20$  nm dla materiału domieszkowanego jonami  $\text{Eu}^{3+}$ . Niemniej jednak obraz TEM mikrostruktury materiału domieszkowanego ujawnił utworzenie znacznie większej ilości nanokrystalicznej frakcji  $\text{LaF}_3$  (Rys. 30). Na podstawie przeprowadzonych badań DSC autorzy zidentyfikowali również spadek temperatury krystalizacji fazy  $\text{LaF}_3$  w badanych szklach wraz ze wzrostem stężenia jonów  $\text{Eu}^{3+}$ . Obydwa zaobserwowane efekty pozwoliły stwierdzić, że wprowadzone do matrycy szklistej jony  $\text{Eu}^{3+}$  pełnią funkcję zarodków krystalizacji.



**Rys. 30.** Zdjęcie mikroskopowe TEM materiałów szklano-ceramicznych otrzymanych po obróbce termicznej szkiele  $44\text{SiO}_2\text{-}28\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}17\text{NaF-}11\text{LaF}_3$  (% mol) w temp.  $690^\circ\text{C}$ : (a) bez zawartości jonów  $\text{Eu}^{3+}$  oraz (b) domieszkowanych 0,5 % mol  $\text{Eu}^{3+}$  (b) [227].

W wyniku domieszkowania jonami  $\text{Eu}^{3+}$  często obserwowane jest niewielkie przesunięcie zarejestrowanych linii dyfrakcyjnych w porównaniu z dyfraktogramami wzorcowymi faz  $\text{MF}_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) lub  $\text{MF}_3$  ( $\text{M} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$ ). Efekt ten wyraźnie wskazuje na częściowe wbudowanie domieszki optycznie aktywnej w sieć krystaliczną fazy macierzystej. Podstawienie w macierzystej sieci krystalicznej jonów  $\text{M}^{2+}$  ( $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ) lub  $\text{M}^{3+}$  ( $\text{Y}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ ) przez jony  $\text{Eu}^{3+}$  wiąże się ze zmianą parametrów komórki

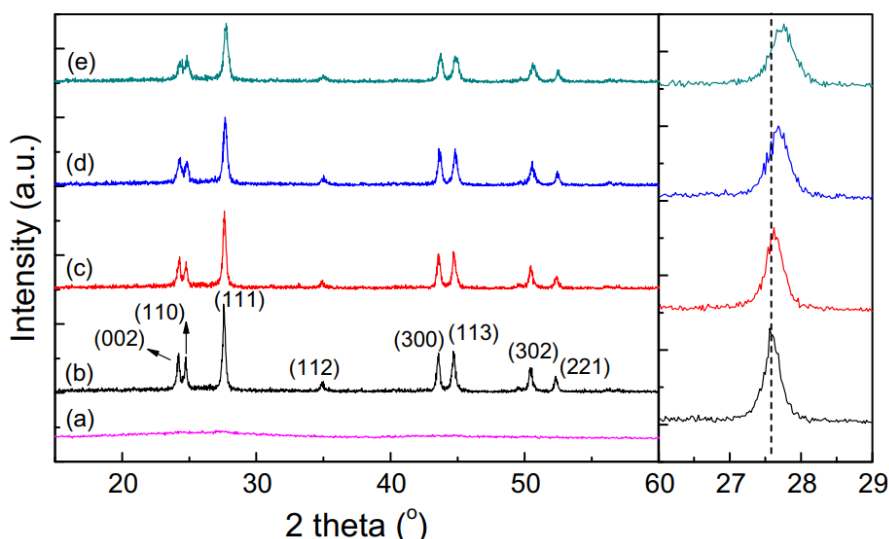


elementarnej, co wynika z różnicy promieni jonowych między jonami  $\text{Eu}^{3+}$  (1,07 Å), a kationami  $\text{M}^{2+}$  (M = Ca, Sr, Ba) oraz  $\text{M}^{3+}$  (M = Y, La, Gd). Wartości promieni jonowych kationów tworzących sieci krystaliczne faz typu  $\text{MF}_2$  oraz  $\text{MF}_3$  zestawiono w Tabeli 8.

**Tabela 8.** Promienie jonowe kationów w sieciach krystalicznych faz typu  $\text{MF}_2$  i  $\text{MF}_3$  [236-238].

Typ fazy krystalicznej	Kation metalu	Promień jonowy [Å]
$\text{MF}_2$	$\text{Ca}^{2+}$	1,00
	$\text{Sr}^{2+}$	1,18
	$\text{Ba}^{2+}$	1,35
$\text{MF}_3$	$\text{Y}^{3+}$	1,02
	$\text{La}^{3+}$	1,16
	$\text{Gd}^{3+}$	1,05

Wyraźne przesunięcie linii dyfrakcyjnych w stosunku do dyfraktogramu wzorcowego fazy  $\text{LaF}_3$  (kartoteka JCPDS 74-2415) zostało zaobserwowane dla materiałów szklano-ceramicznych otrzymanych podczas obróbki termicznej szkieł o składzie  $(44\text{SiO}_2-28\text{Al}_2\text{O}_3-17\text{NaF}-11\text{LaF}_3):x\%\text{EuF}_3$  ( $x = 0,1; 0,3; 0,5$ ) (% mol) w temp.  $690^\circ\text{C}$  w czasie 2 godz. (Rys. 31) [227]. Po prawej stronie Rys. 30 przedstawiono położenie katowe linii dyfrakcyjnej (111) w zależności od stężenia jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w otrzymanych materiałach szklano-ceramicznych.



**Rys. 31.** Dyfraktogramy rentgenowskie XRD zarejestrowane dla wyjściowego szkła  $44\text{SiO}_2-28\text{Al}_2\text{O}_3-17\text{NaF}-11\text{LaF}_3$  (% mol) (a), a także materiałów szklano-ceramicznych bez zawartości jonów  $\text{Eu}^{3+}$  (b) oraz domieszkowanych 0,1 % mol  $\text{Eu}^{3+}$  (c), 0,3 % mol  $\text{Eu}^{3+}$  (d) oraz 0,5 % mol  $\text{Eu}^{3+}$  (e) [227].

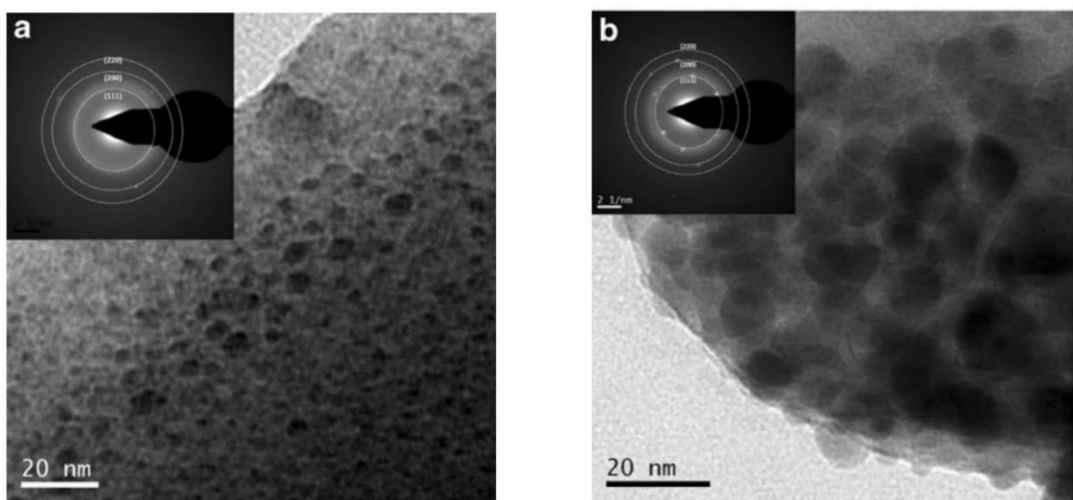


Zaobserwowany efekt związany z przesunięciem linii dyfrakcyjnych wyraźnie wskazuje na zmniejszenie parametrów komórki elementarnej fazy  $\text{LaF}_3$ , co jest niewątpliwie związane z podstawieniem kationów  $\text{La}^{3+}$  przez  $\text{Eu}^{3+}$  w sieci macierzystej. Co więcej wzrostowi stężenia jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w badanych materiałach szklano-ceramicznych towarzyszy sukcesywne przesunięcie linii dyfrakcyjnej (111) ku wyższym wartościom położenia kąтового, co świadczy o postępującym zmniejszeniu parametrów komórki elementarnej nanokryształów  $\text{LaF}_3$ . Uzyskane rezultaty stanowią zatem o coraz efektywniejszym wbudowaniu jonów domieszki aktywnej w macierzystą sieć krystaliczną  $\text{LaF}_3$ . Podobne rezultaty związane z wyraźnym przesunięciem linii dyfrakcyjnych odnotowano również dla dwufazowych materiałów amorficzno-krystalicznych otrzymanych po obróbce termicznej kserożeli o składzie  $(95\text{SiO}_2-5\text{CaF}_2):1\%\text{Eu}^{3+}$  oraz  $(95\text{SiO}_2-5\text{BaF}_2):1\%\text{Eu}^{3+}$  (% mol) [107, 230].

W związku ze zmianą parametrów komórek elementarnych faz fluorkowych typu  $\text{MF}_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) lub  $\text{MF}_3$  ( $M = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$ ) podczas domieszkowania kryształów macierzystych jonami  $\text{Eu}^{3+}$ , niektórzy autorzy wskazują różnice w wartościach stałych sieciowych. C.E. Secu wraz z zespołem badawczym zidentyfikował wzrost stałej sieciowej otrzymanych nanokryształów  $\text{CaF}_2$  z 5,463 Å (dla materiału niedomieszkowanego) do 5,539 Å (dla materiału domieszkowanego jonami  $\text{Eu}^{3+}$ ) [230]. Wzrost stałej sieciowej został wytłumaczony skierowaniem anionów fluorkowych  $\text{F}^-$  w pozycje międzywęzłowe, podczas podstawienia w macierzystej sieci krystalicznej jonów  $\text{Ca}^{2+}$  przez jony  $\text{Eu}^{3+}$ . Wprowadzenie anionów fluorkowych w pozycje międzywęzłowe generuje dodatkowe oddziaływania elektrostatyczne o charakterze odpychającym, co w efekcie powoduje wzrost stałej sieciowej. Postępujący wzrost stałej sieciowej nanokryształów  $\text{CaF}_2$  w materiałach szklano-ceramicznych domieszkowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$  (0,25 % mol) towarzyszył również wzrostowi temperatury obróbki cieplnej wyjściowych szkieł otrzymanych w zespole badawczym Y. Li [105]. Odnotowany wówczas wzrost stałej sieciowej od 0,54639 nm (620°C) poprzez 0,54668 nm (650°C) do 0,54764 nm (680°C) świadczy o rosnącej efektywności wbudowania jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w sieć krystaliczną  $\text{CaF}_2$ . Z uwagi na większe promienie jonowe kationów  $\text{Sr}^{2+}$  (1,18 Å) oraz  $\text{Ba}^{2+}$  (1,35 Å) w stosunku do jonu  $\text{Eu}^{3+}$  (1,07 Å), wbudowanie domieszki optycznie aktywnej w sieci macierzyste kryształów  $\text{SrF}_2$  lub  $\text{BaF}_2$  wiąże się ze spadkiem stałych sieciowych. Dla żelowego materiału dwufazowego domieszkowanego jonami  $\text{Eu}^{3+}$  (1 % mol) zawierającego nanokryształy  $\text{BaF}_2$  odnotowano spadek stałej sieciowej (6,129 Å) w stosunku do wartości wyznaczonej dla materiału amorficzno-krystalicznego niedomieszkowanego jonami  $\text{Eu}^{3+}$

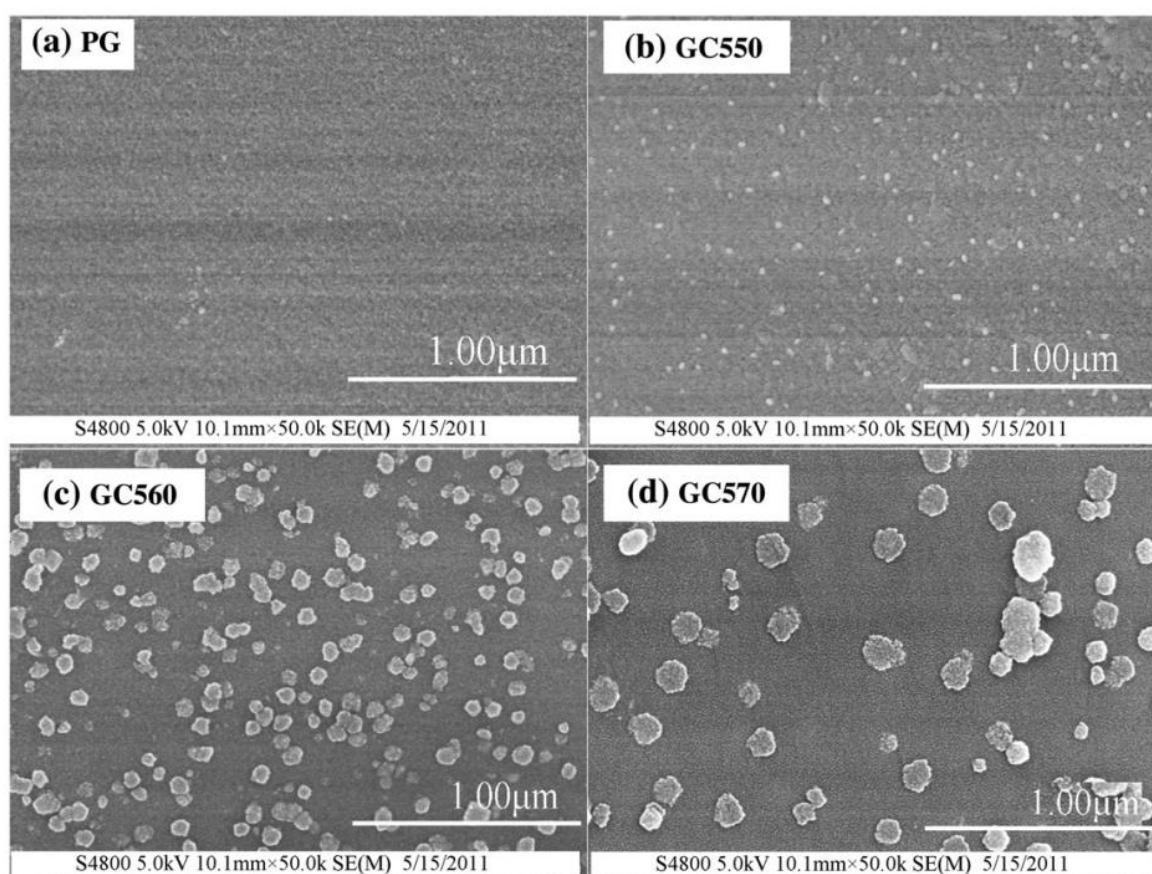
(6,29 Å) [107], co stanowi o podstawieniu kationów  $Ba^{2+}$  przez jony  $Eu^{3+}$  w sieci krystalicznej  $BaF_2$ . Wzrost efektywności wbudowania jonów  $Eu^{3+}$  w sieć krystaliczną nanokryształów  $SrF_2$  stwierdzono także w badaniach prowadzonych przez M. Walas oraz współpracowników wskutek wydłużenia czasu obróbki termicznej szkieł o składzie  $73TeO_2-4BaO-3Bi_2O_3-18SrF_2-2Eu_2O_3$  (% mol) [222]. Efektem wydłużenia czasu obróbki termicznej szkieł z 9 godz. do 24 godz. było zmniejszenie wartości stałej sieciowej z 5,66 Å do 5,60 Å, ale również zmniejszenie odległości międzypłaszczyznowej  $d_{(111)}$  z 3,27 Å do 3,22 Å. Spadek wskazanych parametrów ma niewątpliwie związek z wbudowaniem jonów  $Eu^{3+}$  w nanokryształy macierzystej sieci  $SrF_2$ .

Wyznaczone metodą Scherrera wielkości nanokryształów fluorkowych rozproszonych w matrycach amorficznych zazwyczaj są potwierdzane technikami mikroskopowymi. Otrzymane nanokryształy fluorkowe są widoczne w postaci sferycznych obiektów rozdystrybuowanych na szarym tle obrazującym amorficzną matrycę szklistą. Ponadto techniki mikroskopowe stanowią doskonałe narzędzie obrazowania zmian mikrostruktury, podczas modyfikacji parametrów związanych z temperaturą i czasem obróbki termicznej wyjściowych materiałów amorficznych. Obserwację wzrostu nanokryształów  $BaF_2$  w materiałach szklano-ceramicznych otrzymanych podczas obróbki cieplnej szkieł o składzie  $68SiO_2-15BaF_2-13K_2CO_3-2,75La_2O_3-1Sb_2O_3-0,25Eu_2O_3$  (% mol) w temp. 600°C oraz 650°C przeprowadzono na podstawie zdjęć TEM (Rys. 32) [225].



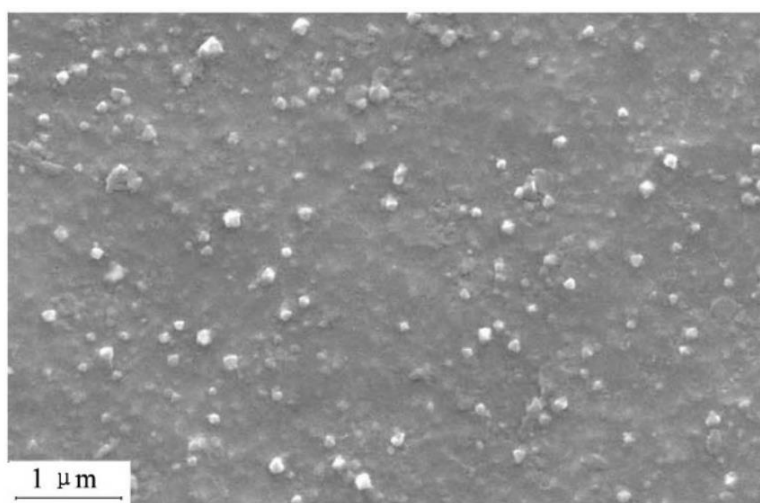
**Rys. 32.** Zdjęcia mikroskopowe TEM układów szklano-ceramicznych z rozproszoną fazą krystaliczną  $BaF_2$  otrzymanych po wygrzewaniu wyjściowych szkieł o składzie  $68SiO_2-15BaF_2-13K_2CO_3-2,75La_2O_3-1Sb_2O_3-0,25Eu_2O_3$  (% mol) w temp. 600°C (po lewej) oraz 650°C (po prawej) [225].

Zdjęcia mikroskopowe TEM ujawniły wzrost wielkości nanokryształów  $\text{BaF}_2$  rozproszonych w amorficznej matrycy szkła ze średnicy w zakresie 6 nm – 10 nm po obróbce termicznej przeprowadzonej w temp. 600°C, do średnicy w zakresie 10 nm – 20 nm po obróbce cieplnej w temp. 650°C. Podobnie wzrost wielkości nanokryształów  $\text{CaF}_2$  zaobserwowano w czasie wzrostu temperatury obróbki termicznej szkieł o składzie  $60\text{SiO}_2\text{-}16\text{CaF}_2\text{-}9\text{Na}_2\text{O}\text{-}7\text{CaO}\text{-}5\text{K}_2\text{O}\text{-}2\text{MgO}\text{-}1\text{Eu}_2\text{O}_3$  (% mol) przy użyciu techniki FE-SEM (ang. *Field Emission Scanning Electron Microscopy*, Rys. 33) [111]. Zdjęcie wyjściowych szkieł pozwoliło na jednoznaczne wykluczenie obecności fazy krystalicznej. Wygrzewanie wyjściowych szkieł w temp. 550°C pozwoliło na otrzymanie sferycznych nanokryształów  $\text{CaF}_2$  o wielkości w zakresie od 25 nm do 30 nm, równomiernie rozproszonych w amorficznej matrycy szkła. Podniesienie temperatury obróbki termicznej do 560°C spowodowało wzrost nanokryształów  $\text{CaF}_2$ , których wielkości zostały oszacowane na 60 nm – 90 nm. Efektem dalszego wzrostu temperatury obróbki cieplnej do 570°C było zwiększenie średnicy otrzymanych kryształów  $\text{CaF}_2$  do 150 nm – 170 nm.



**Rys. 33.** Zdjęcia mikroskopowe FE-SEM: (a) wyjściowego szkła o składzie  $60\text{SiO}_2\text{-}16\text{CaF}_2\text{-}9\text{Na}_2\text{O}\text{-}7\text{CaO}\text{-}5\text{K}_2\text{O}\text{-}2\text{MgO}\text{-}1\text{Eu}_2\text{O}_3$  (% mol) oraz materiałów szklano-ceramicznych z rozproszoną fazą krystaliczną  $\text{CaF}_2$  otrzymanych poprzez obróbkę termiczną w temp. (b) 550°C, (c) 560°C oraz (d) 570°C [111].

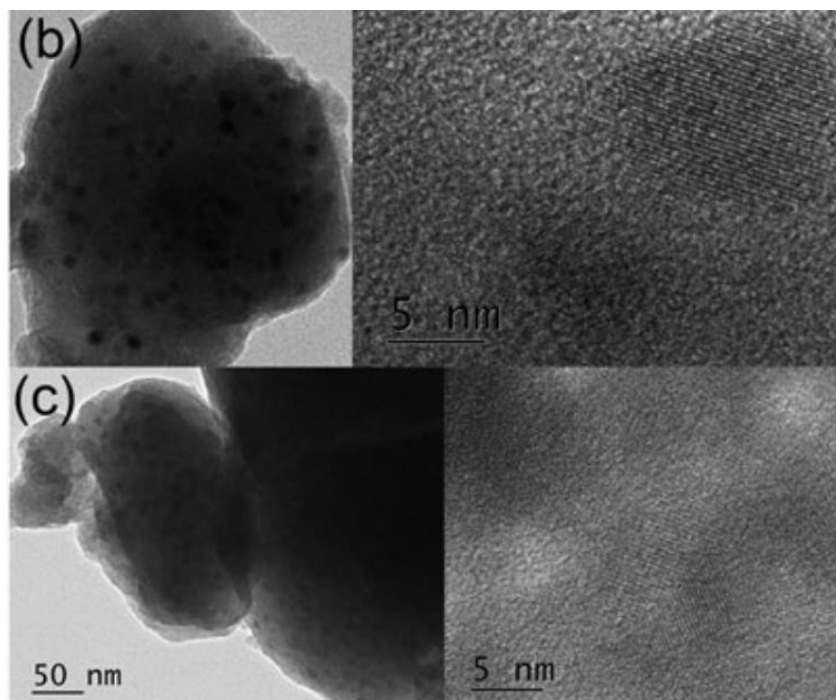
Często obserwowanym efektem w czasie obróbki termicznej wyjściowych szkieł jest tendencja do tworzenia, przez wykrystalizowane nanokryształy fluorkowe, większych zespołów, tj. aglomeratów. Tendencję do ich tworzenia opisano w pracy Y. Li i współpracowników, w której przedstawiono zdjęcie mikroskopowe SEM materiału szklano-ceramicznego z rozproszoną fazą  $\text{CaF}_2$ , otrzymanego po obróbce termicznej w temp.  $680^\circ\text{C}$  wyjściowego szkła o składzie  $(60\text{SiO}_2-15\text{B}_2\text{O}_3-15\text{Na}_2\text{O}-8\text{CaF}_2-2\text{NaF})$ :  $0,25\%\text{Eu}_2\text{O}_3$  (% mol) (Rys. 34) [105]. Zdjęcie mikroskopowe SEM ujawniło obecność większych struktur w porównaniu do wielkości kryształów  $\text{CaF}_2$  wyznaczonej metodą Scherrera ( $44,9$  nm). Uzyskane rezultaty potwierdziły zatem utworzenie aglomeratów.



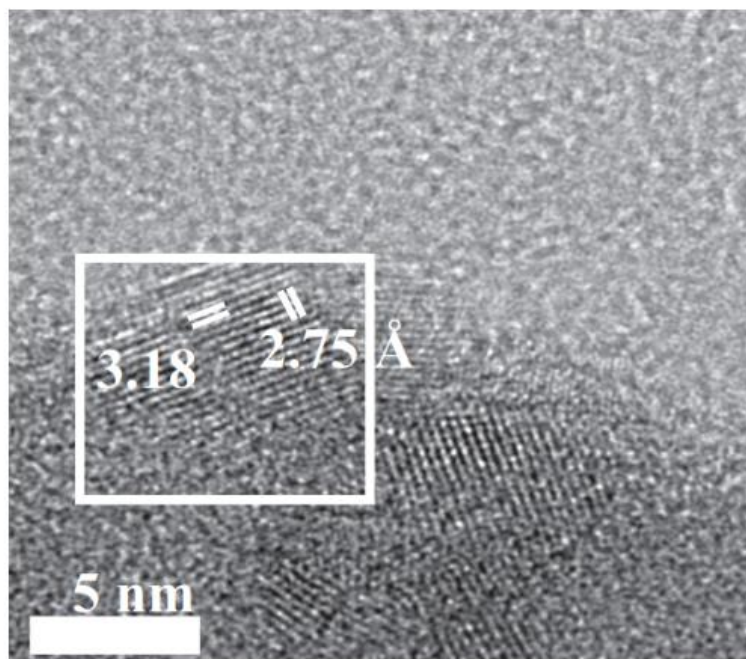
**Rys. 34.** Zdjęcie mikroskopowe SEM materiału szklano-ceramicznego z rozproszonymi nanokryształami  $\text{CaF}_2$  po wygrzewaniu szkła o składzie  $(60\text{SiO}_2-15\text{B}_2\text{O}_3-15\text{Na}_2\text{O}-8\text{CaF}_2-2\text{NaF})$ :  $0,25\%\text{Eu}_2\text{O}_3$  (% mol) w temp.  $680^\circ\text{C}$  [105].

Z punktu widzenia potencjalnych zastosowań w optoelektronice istotne jest, aby dwufazowy materiał amorficzno-kryształiczny zachował transparentność. Zgodnie z teorią Rayleigha-Gansa może ona zostać osiągnięta, gdy wielkość rozproszonych w matrycy amorficznej nanokrystalitów nie przekracza  $15$  nm [239, 240]. W niektórych spośród opisanych w literaturze materiałów dwufazowych domieszkowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$ , zawierających nanokryształy typu  $\text{MF}_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) lub  $\text{MF}_3$  ( $M = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$ ), zidentyfikowano obecność kryształitów o wielkości, która nie przekracza  $15$  nm. Materiały te zostały otrzymane na drodze kontrolowanej obróbki cieplnej szkieł otrzymanych konwencjonalną metodą wysokotemperaturowego topienia [218, 221, 223, 225, 228] oraz materiałów zol-żelowych [107, 179, 232-235]. Zdjęcia mikroskopowe nanokryształów

fluorkowych w wybranych materiałach dwufazowych zostały przedstawione na Rys. 35-38.

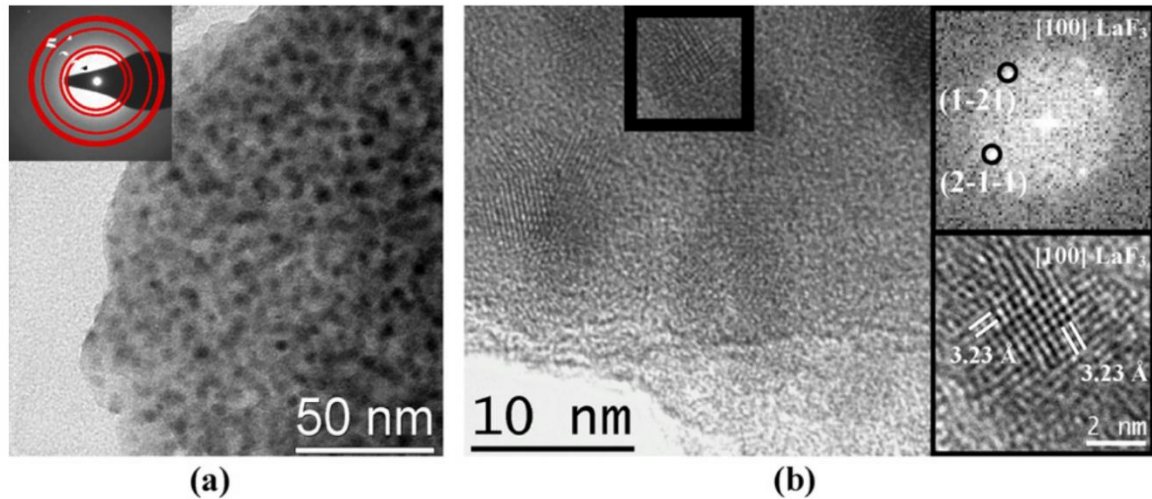


**Rys. 35.** Zdjęcia mikroskopowe TEM oraz HR-TEM nanokryształów  $\text{CaF}_2$  (b) oraz  $\text{SrF}_2$  (c) o średnicy około 10 nm otrzymanych w wyniku obróbki termicznej szkieł  $(45\text{SiO}_2-25\text{CaF}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{CaO}):4\%\text{EuF}_3$  (% mol) w temp.  $700^\circ\text{C}$  oraz  $(50\text{SiO}_2-20\text{ZnF}_2-16\text{SrF}_2-10\text{Al}_2\text{O}_3):4\%\text{EuF}_3$  (% mol) w temp.  $660^\circ\text{C}$  [218].

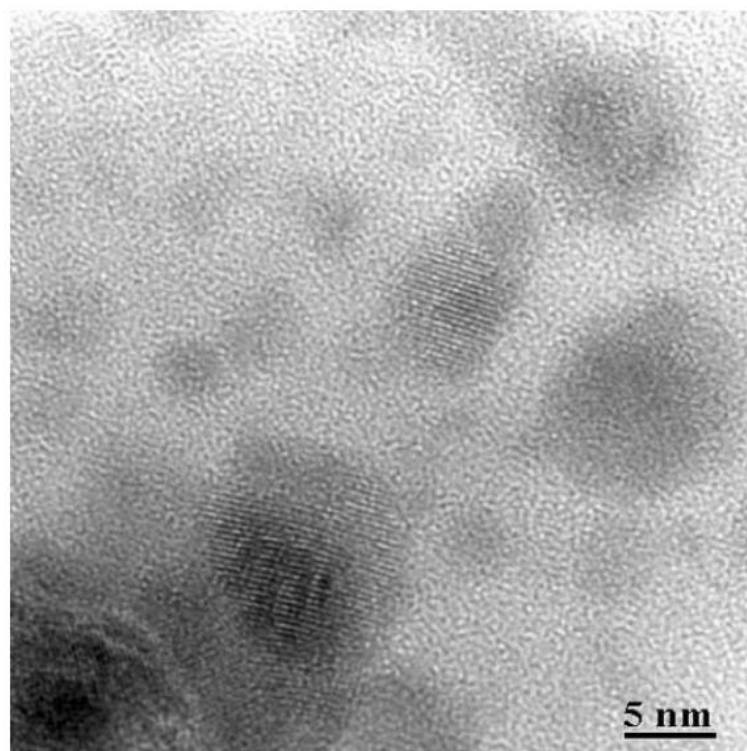


**Rys. 36.** Zdjęcie mikroskopowe HR-TEM nanokryształów  $\text{YF}_3$  w zol-żelowym materiale dwufazowym otrzymanym po obróbce termicznej wyjściowego kserożelu o składzie  $(90\text{SiO}_2-10\text{YF}_3):0,1\%\text{Eu}^{3+}$  (% mol) w temp.  $675^\circ\text{C}$ . Wielkość nanokryształów została oszacowana na 11 nm [232].





**Rys. 37.** Zdjęcia mikroskopowe TEM (a) oraz HR-TEM (b) materiału dwufazowego otrzymanego po obróbce termicznej kserożelu o składzie  $89,9\text{SiO}_2\text{-}10\text{LaF}_3\text{-}0,1\text{EuF}_3$  (% mol). Wielkość nanokryształów  $\text{LaF}_3$  została oszacowana na 12 nm [233].



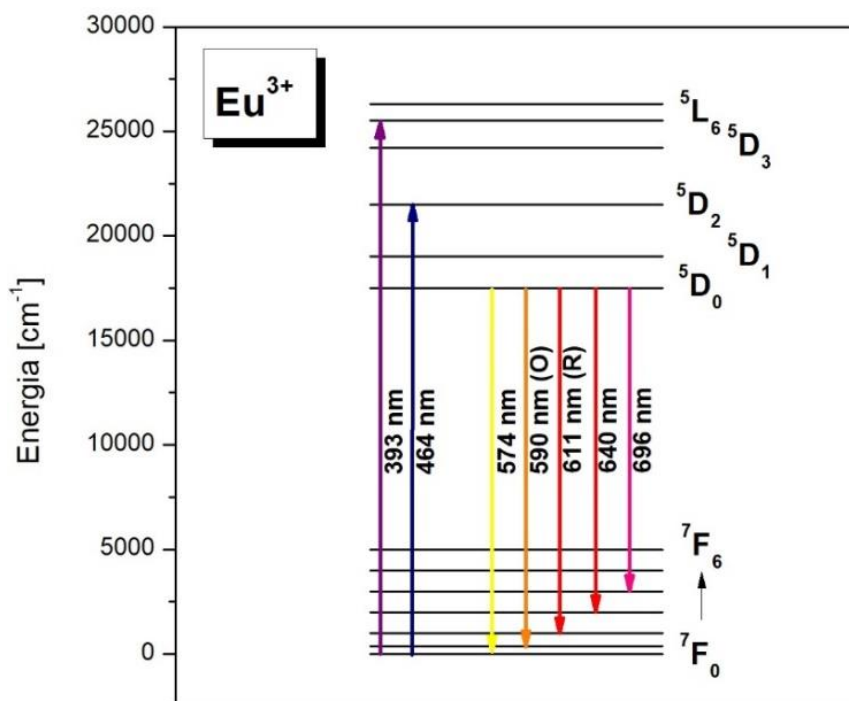
**Rys. 38.** Zdjęcie HR-TEM dwufazowego materiału zol-żelowego otrzymanego w wyniku obróbki termicznej kserożelu o składzie  $90\text{SiO}_2\text{-}9\text{GdF}_3\text{-}1\text{EuF}_3$  (% mol) w temp.  $400^\circ\text{C}$ . Średnia wielkość kryształitów została oszacowana na 5 nm [179].

Analizując deklarowane w literaturze warunki procesu obróbki cieplnej materiałów amorficznych celem otrzymania transparentnych materiałów szklano-ceramicznych

obserwuje się tendencję do jej prowadzenia w temperaturach 600°C lub wyższych (600°C [223, 225], 610°C i 630°C [228], a także 700°C [218]). Opisane w literaturze nanokryształy fluorkowe (o wielkości, która nie przekracza 15 nm) rozproszone w matrycach zol-żelowych zostały otrzymane podczas obróbki termicznej wyjściowych kserożeli w podobnym zakresie temperaturowym (1000°C [233], 800°C [107, 233], 675°C [232]). Jednak według niektórych doniesień możliwe jest otrzymanie transparentnych dwufazowych materiałów amorficzno-krystalicznych w niższych temperaturach, tj. 320°C [107], 540°C [107], 300°C-500°C [234], 550°C [235] lub 400°C [179].

### 2.3. Spektroskopia jonów $\text{Eu}^{3+}$ w materiałach dwufazowych

Komplementarnie do badań rentgenowskiej analizy fazowej oraz technik mikroskopowych i spektroskopii w podczerwieni, cennym narzędziem w zakresie szacowania zmian w symetrii lokalnego otoczenia w matrycy, będących efektem zachodzących zmian strukturalnych, jest spektroskopia jonów  $\text{Eu}^{3+}$ . Unikalność jonów  $\text{Eu}^{3+}$  wynika zatem nie tylko z szerokiego aspektu aplikacyjnego materiałów nimi domieszkowanych w szeroko rozumianej optoelektronice, lecz natura charakterystycznych przejść elektronowych jonów  $\text{Eu}^{3+}$  pozwala także na ich powszechne stosowanie w roli sond spektroskopowych. Widmo emisyjne jonów  $\text{Eu}^{3+}$  stanowi zatem cenne źródło informacji odnośnie lokalnej symetrii wokół domieszki aktywnej, na którym najczęściej rejestrowanych jest pięć pasm luminescencyjnych związanych z przejściami z poziomu  $^5\text{D}_0$  na  $^7\text{F}_J$  ( $J = 0-4$ ) zachodzących w obrębie konfiguracji  $4f^6$ . Z tego też względu kluczową rolę w kontekście oszacowania efektywności wbudowania jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w sieci krystaliczne faz fluorkowych podczas procesu obróbki termicznej pełni analiza profilu luminescencyjnego otrzymanych dwufazowych materiałów amorficzno-krystalicznych. Schemat poziomów energetycznych jonów  $\text{Eu}^{3+}$  przedstawiono na Rys. 39.



Rys. 39. Diagram poziomów energetycznych jonów  $\text{Eu}^{3+}$ .



Pasmo związane z przejściem  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  wykazuje naturę dipolowo-magnetyczną, natomiast pozostałe pasma odpowiadające przejściom  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 0, 2, 3, 4$ ) mają charakter dipolowo-elektryczny. Przejście dipolowo-magnetyczne jest dozwolone, a jego intensywność jest niemalże całkowicie niezależna od symetrii lokalnego otoczenia wokół jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w matrycy. W odróżnieniu od niego, wewnątrz-konfiguracyjne przejścia o naturze dipolowo-elektrycznej, są wzbronione ze względu na parzystość, o czym stanowi reguła Laporte'a. Reguła ta zabrania przejść pomiędzy stanami o tej samej parzystości, jednakże odnosi się ona do przypadku swobodnego jonu. Po wprowadzeniu jonu  $\text{Eu}^{3+}$  do matrycy, jej oscylacje powodują mieszanie się funkcji falowych o przeciwnej parzystości powodując naruszenie reguły Laporte'a. W efekcie przejścia elektronowe natury dipolowo-elektrycznej są obserwowane na rejestrowanych widmach emisyjnych, a intensywność odpowiadających im pasm w sposób znaczący zależy od symetrii lokalnego otoczenia wokół domieszki optycznie aktywnej. Spośród przejść emisyjnych jonów  $\text{Eu}^{3+}$  o charakterze dipolowo-elektrycznym, przejście  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  jest klasyfikowane jako przejście nadczułe, które jest szczególnie wrażliwe na wszelkie zmiany w symetrii lokalnego otoczenia. Z tego też względu w ośrodkach pozbawionych środka symetrii szczególną intensywnością odznacza się czerwona luminescencja pasma  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . Przejawem wzrostu symetrii wokół jonów  $\text{Eu}^{3+}$  jest zmniejszenie prawdopodobieństwa przejść o charakterze dipolowo-elektrycznym, a pasmo o największej intensywności odpowiada wówczas przejściu  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  [38]. W związku ze wskazaną relacją, stosunek intensywności pasm odpowiadających przejściom  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  oraz  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  służy do określania symetrii lokalnego otoczenia wokół jonów  $\text{Eu}^{3+}$  i jest znany powszechnie w literaturze jako współczynnik R/O (ang. *red-to-orange*). Informuje on także o charakterze wiązań między jonami  $\text{Eu}^{3+}$  a ich najbliższym otoczeniem w matrycy. Wzrost wartości współczynnika R/O wskazuje na udział wiązań kowalencyjnych, natomiast spadek parametru R/O wiąże się ze wzrostem udziału wiązań o charakterze jonowym [38, 241, 242]. Z tego też względu, gdy jony  $\text{Eu}^{3+}$  są usytuowane w matrycy amorficznej pozbawionej uporządkowania dalekiego zasięgu, pasmo odpowiadające przejściu dipolowo-elektrycznemu  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  dominuje nad intensywnością pasma związanego z przejściem o naturze dipolowo-magnetycznej  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ . Wbudowanie jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w sieć krystaliczną faz fluorkowych, w czasie procesu kontrolowanej obróbki termicznej wyjściowych materiałów amorficznych, stwierdza się na podstawie spadku intensywności pasma odpowiadającego przejściu dipolowo-elektrycznemu  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , w efekcie czego na rejestrowanym widmie dominuje pomarańczowa luminescencja pasma

$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  [220, 233, 236]. Współczynnik R/O może być również obliczany na podstawie stosunku intensywności pasm  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  oraz  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (R/O (4/1)). W pracy W. Deng i współpracownicy [111] obliczyli wartości współczynnika R/O (2/1) oraz R/O (4/1) dla szkła o składzie 60SiO<sub>2</sub>-16CaF<sub>2</sub>-9Na<sub>2</sub>O-7CaO-5K<sub>2</sub>O (% mol) domieszkowanego 1 % mol Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz materiałów szklano-ceramicznych otrzymanych podczas obróbki termicznej szkła w temperaturze 550°C, 560°C oraz 570°C. Wartości współczynników R/O (2/1) oraz R/O (4/1) zestawiono w Tabeli 9.

**Tabela 9.** Parametry spektroskopowe jonów Eu<sup>3+</sup> w szkłe (60SiO<sub>2</sub>-16CaF<sub>2</sub>-9Na<sub>2</sub>O-7CaO-5K<sub>2</sub>O):1%Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (% mol) oraz materiałach szklano-ceramicznych zawierających nanokrystalły CaF<sub>2</sub> [111].

Badany materiał	Wielkość krystalitów CaF <sub>2</sub>	R/O (2/1)	R/O (4/1)
wyjściowe szkło	---	2,67	0,31
szkło-ceramika (550°C/10 godz.)	25 nm – 30 nm	2,14	0,28
szkło-ceramika (560°C/10 godz.)	60 nm – 90 nm	1,71	0,25
szkło-ceramika (570°C/10 godz.)	150 nm – 170 nm	1,53	0,24

Na podstawie uzyskanych wartości R/O wykazano, że w miarę wzrostu wielkości krystalitów CaF<sub>2</sub> podczas kontrolowanej obróbki cieplnej wyjściowych szkieł efektywność wbudowania jonów Eu<sup>3+</sup> w macierzystą sieć krystaliczną fazy fluorkowej staje się większa, czego przejawem jest spadek wartości współczynnika R/O (2/1). W przeciwieństwie do przejścia  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , przejście  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  nie wykazuje charakteru nadczułego, co odzwierciedla się w znikomym spadku wartości współczynnika R/O (4/1). Powszechnym zatem narzędziem w zakresie szacowania symetrii wokół jonów Eu<sup>3+</sup> jest współczynnik R/O definiowany poprzez stosunek intensywności pasm  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  oraz  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ .

Oprócz analizy współczynnika R/O (Eu<sup>3+</sup>), cennym narzędziem pozwalającym na określenie zmian w symetrii lokalnego otoczenia jest teoria Judda-Ofelta. Parametry intensywności przejść w ujęciu teorii Judda-Ofelta obliczane są na podstawie stosunków intensywności pasm odpowiadających przejściom  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  (J = 2, 4, 6) oraz  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ . Z uwagi na fakt, że w widmach emisyjnych jonów Eu<sup>3+</sup> pasmo odpowiadające przejściu  $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$  najczęściej nie jest rejestrowane, w analizie uwzględnia się głównie parametry  $\Omega_2$  i  $\Omega_4$  [38]. Parametr  $\Omega_2$  uwzględnia efekty związane z symetrią lokalnego otoczenia wokół jonów Eu<sup>3+</sup> w związku z czym obserwuje się jego spadek podczas zmiany lokalnego otoczenia z tlenkowego na fluorkowe, natomiast parametr  $\Omega_4$  związany jest

z oddziaływaniami dalekiego zasięgu [38, 219, 226]. Analiza Judda-Ofelta została przeprowadzona dla szkieł o składzie  $45\text{SiO}_2\text{-}27\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}16\text{NaF-}12\text{YF}_3$  (% mol) domieszkowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$  w ilości 0,1 % mol oraz 1 % mol, a także materiałów szklano-ceramicznych otrzymanych po obróbce termicznej szkieł w temp.  $670^\circ\text{C}$ . W oparciu o zarejestrowane widma emisyjne Y. Yu i współpracownicy wyznaczyli parametry  $\Omega_2$  i  $\Omega_4$ , których wartości zostały zestawione w Tabeli 10 [226].

**Tabela 10.** Wartości parametrów  $\Omega_2$  oraz  $\Omega_4$  dla wyjściowych szkieł ( $45\text{SiO}_2\text{-}27\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}16\text{NaF-}12\text{YF}_3$ ) (% mol) domieszkowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$  (0,1 % mol, 1 % mol) oraz materiałów szklano-ceramicznych [226].

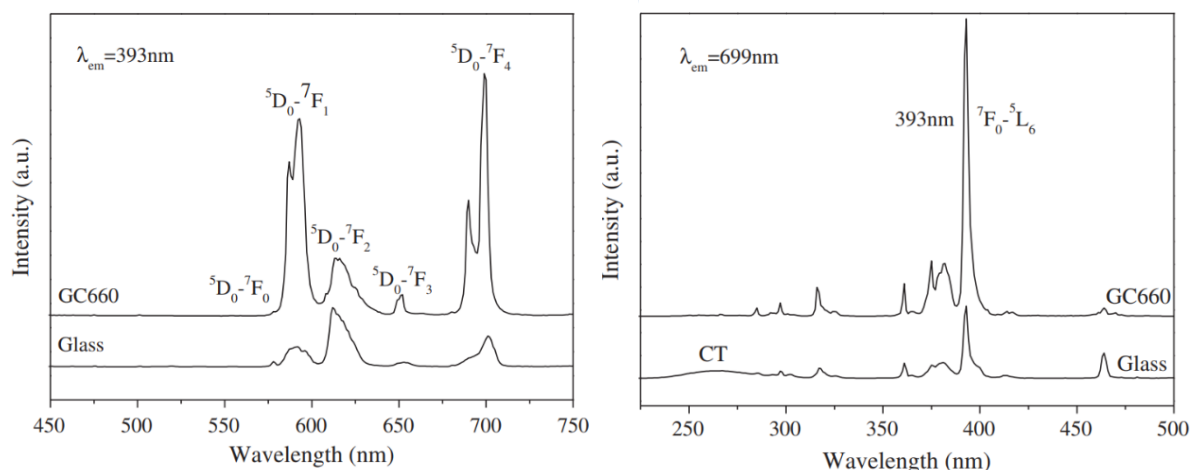
Rodzaj materiału	$\Omega_2$ ( $10^{-19} \text{ cm}^2$ )	$\Omega_4$ ( $10^{-19} \text{ cm}^2$ )
szkło (0,1 % mol $\text{Eu}^{3+}$ )	4,74	3,57
szkło-ceramika (0,1 % mol $\text{Eu}^{3+}$ )	1,57	3,53
szkło (1,0 % mol $\text{Eu}^{3+}$ )	5,79	3,68
szkło-ceramika (1,0 % mol $\text{Eu}^{3+}$ )	1,41	3,90

Porównując wartości parametru  $\Omega_2$  dla szkieł oraz materiałów szklano-ceramicznych zaobserwowano wyraźny spadek, który sugeruje zmianę symetrii w lokalnym otoczeniu wokół jonów  $\text{Eu}^{3+}$ , co niewątpliwie ma związek z częściowym wbudowaniem domieszki optycznie aktywnej w sieć krystaliczną otrzymanych nanokryształów  $\text{YF}_3$ . Jako, że parametr  $\Omega_4$  nie jest zależny od lokalnego otoczenia wokół jonów  $\text{Eu}^{3+}$  nie zaobserwowano znaczących zmian w wyznaczonych wartościach dla szkieł oraz materiałów szklano-ceramicznych.

Innym efektem spektroskopowym świadczącym o wprowadzeniu domieszki optycznie aktywnej w sieć krystaliczną faz fluorkowych jest rozszczepienie Starkowskie rejestrowanych pasm luminescencyjnych. Zjawisko to jest spowodowane działaniem pola elektrycznego sieci krystalicznej, wskutek czego następuje rozszczepienie poziomów energetycznych na podpoziomy, których ilość jest uwarunkowana symetrią otoczenia wokół jonu aktywnego [38]. W przypadku materiałów dwufazowych na rejestrowanych widmach emisyjnych zazwyczaj nie sposób zidentyfikować wszystkich składowych poszczególnych pasm, co w głównej mierze spowodowane jest częściową dystrybucją jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w matrycy amorficznej, stąd też wpływ pola krystalicznego zazwyczaj jest maskowany.

Spośród opisanych w literaturze dwufazowych materiałów amorficzno-krystalicznych zawierających fazy fluorkowe typu  $\text{MF}_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) znaczący spadek intensywności pasma odpowiadającego przejściu  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  oraz rozszczepienie Starkowskie pasm emisyjnych po obróbce cieplnej zaobserwowano tylko dla nielicznych materiałów [107, 220, 223]. Dla pozostałych spośród wskazanej klasy materiałów optycznych widma emisyjne są zdominowane pasmem związanym z przejściem dipolowo-elektrycznym  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ . Nie odnotowano również rozszczepienia pasm emisyjnych, co świadczy o obecności jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w matrycach amorficznych, mimo krystalizacji faz fluorkowych typu  $\text{MF}_2$ , których obecność potwierdziły przeprowadzone badania strukturalne [105, 111, 217-219, 230]. Co ciekawe, dla żadnego (z dotychczas opisanych w literaturze) materiału dwufazowego zawierającego fazę krystaliczną  $\text{CaF}_2$ , nie zaobserwowano spadku intensywności pasma  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  w stosunku do intensywności pasma  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ . Niemniej jednak zaobserwowano wzrost intensywności pasm emisyjnych, co świadczy o częściowym wbudowaniu jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w niskofononową fazę krystaliczną  $\text{CaF}_2$  [105, 217, 230].

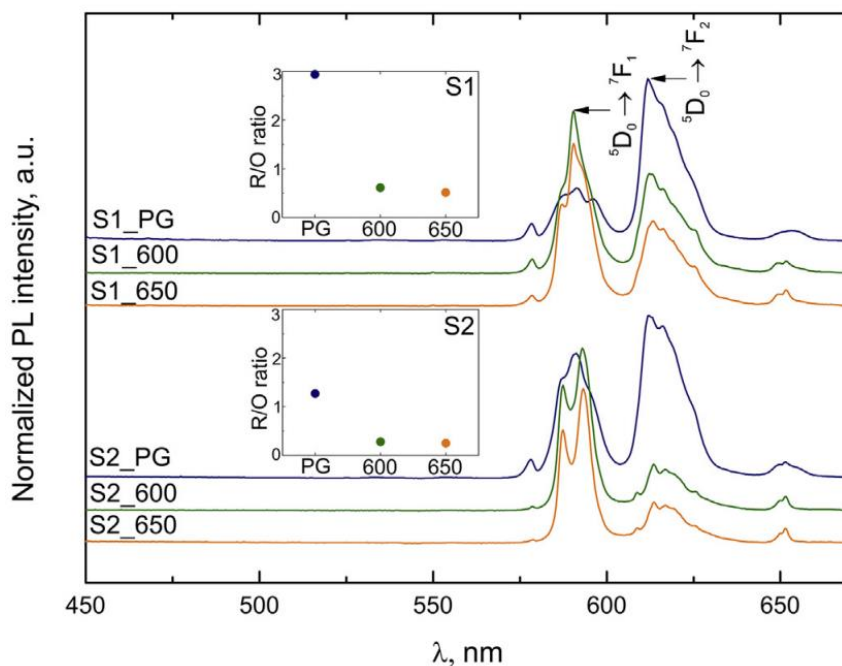
Wyraźne wbudowanie optycznie aktywnych jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w fazę krystaliczną  $\text{SrF}_2$  uzyskał zespół X. Wang podczas kontrolowanej obróbki termicznej szkła o składzie  $(50\text{SiO}_2-20\text{ZnF}_2-20\text{SrF}_2-10\text{Al}_2\text{O}_3):1\%\text{EuF}_3$  (% mol) w temp.  $660^\circ\text{C}$  w czasie 2 godz. [220]. Wykazano, że po procesie kontrolowanej obróbki termicznej wyjściowego szkła nastąpił znaczący, około dziesięciokrotny wzrost intensywności pasm luminescencyjnych, co stanowi konsekwencję wprowadzenia jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w sieć krystaliczną  $\text{SrF}_2$  o niskiej energii drgań fononów. Wyjątek w tym aspekcie stanowi jednak pasmo  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , dla którego nie odnotowano wzrostu intensywności. W efekcie zaobserwowano znaczny spadek wartości współczynnika R/O z 2,32 (dla szkła) do 0,46 (dla materiału szklano-ceramicznego). Spadek współczynnika R/O świadczy o wzroście symetrii w najbliższym otoczeniu wokół jonów  $\text{Eu}^{3+}$ , co także potwierdziło wbudowanie jonów domieszki w nanokrystaliczną fazę fluorkową  $\text{SrF}_2$ . Widmo emisji oraz ekscytacji jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w wyjściowym szkle oraz materiale szklano-ceramicznym z rozproszoną fazą  $\text{SrF}_2$  przedstawiono na Rys. 40.



**Rys. 40.** Widmo emisji oraz ekscytacji jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w szkle ( $50\text{SiO}_2\text{-}20\text{ZnF}_2\text{-}20\text{SrF}_2\text{-}10\text{Al}_2\text{O}_3$ ):1%  $\text{EuF}_3$  (% mol) oraz materiału szklano-ceramicznego z rozproszoną fazą  $\text{SrF}_2$  [220].

Na przedstawionym widmie ekscytacji wyjściowego szkła zarejestrowane zostało szerokie pasmo w zakresie spektralnym od  $\sim 200$  nm do  $\sim 300$  nm, które zidentyfikowano jako pasmo przeniesienia ładunku CT  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ . Obecność wskazanego pasma związana jest z utworzeniem wiązań Eu-O w tlenkowej matrycy szklistej. Wskutek przeprowadzonej kontrolowanej obróbki cieplnej zaobserwowano zanik pasma CT, co dowodzi zmiany charakteru lokalnego otoczenia wokół jonów  $\text{Eu}^{3+}$  z tlenkowego (w wyjściowych szklach) na fluorkowe (nanokryształy  $\text{SrF}_2$ ). W oparciu o różnice w profilu widm ekscytacji zarejestrowanych dla wyjściowego szkła oraz materiału szklano-ceramicznego, autorzy wnioskuje o podstawieniu jonów  $\text{Sr}^{2+}$  przez jony  $\text{Eu}^{3+}$  w macierzystej sieci krystalicznej  $\text{SrF}_2$ .

Znaczny spadek współczynnika R/O odnotowano także dla materiałów szklano-ceramicznych otrzymanych przez A. Antuzevics i współpracowników otrzymanych podczas wygrzewania szkieł o składzie  $40\text{SiO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}19\text{SrF}_2\text{-}15\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}1\text{EuF}_3$  (% mol) oraz  $50\text{SiO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}19\text{SrF}_2\text{-}10\text{NaF}\text{-}1\text{EuF}_3$  (% mol) w temp.  $600^\circ\text{C}$  oraz  $650^\circ\text{C}$  [223]. Widma emisji wyjściowych szkieł oraz materiałów szklano-ceramicznych zawierających nanokryształy  $\text{SrF}_2$  przedstawiono na Rys. 41.

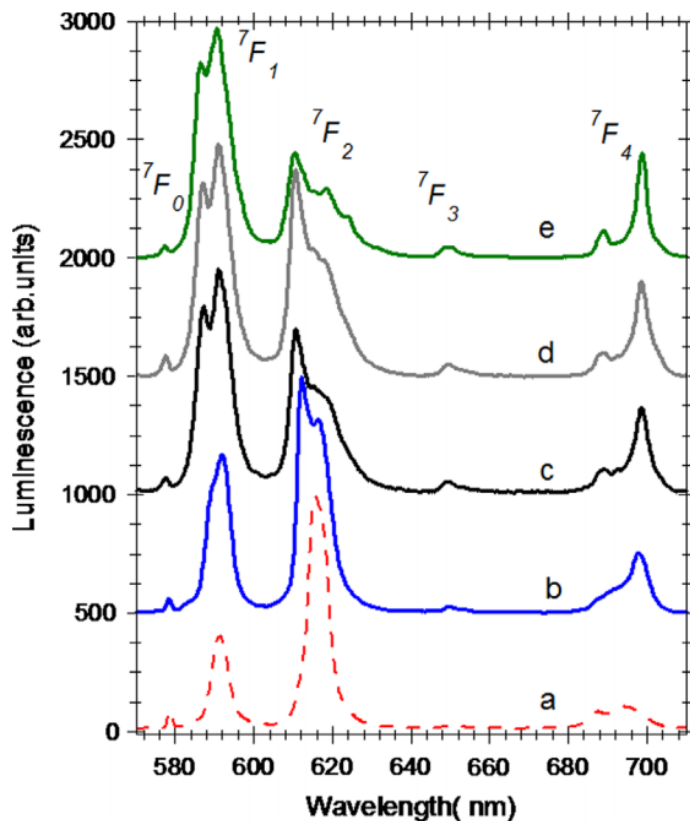


**Rys. 41.** Widma emisji jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w szklach materiałach  $40\text{SiO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}19\text{SrF}_2\text{-}15\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}1\text{EuF}_3$  (% mol) (S1) oraz  $50\text{SiO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}19\text{SrF}_2\text{-}10\text{NaF}\text{-}1\text{EuF}_3$  (% mol) (S2), a także materiałów szklano-ceramicznych zawierających nanokrystaliczną fazę  $\text{SrF}_2$  zarejestrowane po wzbudzeniu  $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$  [223].

W efekcie obróbki termicznej zaobserwowano znaczny spadek wartości wyznaczonych współczynników R/O w stosunku do wyjściowych szkieł, a także zauważalne rozszczenie pasm emisyjnych, co sugeruje migrację jonów  $\text{Eu}^{3+}$  z matrycy amorficznej do sieci krystalicznej  $\text{SrF}_2$ . Na podstawie zamieszczonych na Rys. 41 danych zaobserwowano, że wzrost temperatury z  $600^\circ\text{C}$  na  $650^\circ\text{C}$  obróbki termicznej szkieł o składzie  $40\text{SiO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}19\text{SrF}_2\text{-}15\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}1\text{EuF}_3$  (% mol) wywołuje dalszy spadek współczynnika R/O, co niewątpliwie ma związek z większą efektywnością wbudowania jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w kryształy  $\text{SrF}_2$  podczas ich wzrostu z  $6,75 \pm 0,25 \text{ nm}$  ( $600^\circ\text{C}$ ) do  $21,36 \pm 0,74 \text{ nm}$  ( $650^\circ\text{C}$ ). W przypadku materiałów szklano-ceramicznych uzyskanych w czasie obróbki cieplnej szkieł o składzie  $50\text{SiO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}19\text{SrF}_2\text{-}10\text{NaF}\text{-}1\text{EuF}_3$  (% mol) zaobserwowano mniejszy spadek współczynnika R/O podczas wzrostu temperatury z  $600^\circ\text{C}$  do  $650^\circ\text{C}$ , co można wytłumaczyć mniejszą różnicą w wielkości formowanych kryształów  $\text{SrF}_2$  z  $14,91 \pm 0,39 \text{ nm}$  ( $600^\circ\text{C}$ ) do  $23,3 \pm 1,7 \text{ nm}$  ( $650^\circ\text{C}$ ) [223].

Podobne efekty spektroskopowe związane ze spadkiem współczynnika R/O oraz rozszczeniem pasm emisyjnych zaobserwowała grupa badawcza C.E. Secu dla materiałów dwufazowych z rozproszoną fazą  $\text{BaF}_2$ , otrzymanych na drodze obróbki

termicznej kserożeli ( $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{BaF}_2$ ): $1\% \text{Eu}^{3+}$  (% mol) w temp.  $320^\circ\text{C}$ ,  $540^\circ\text{C}$  oraz  $800^\circ\text{C}$ . Widma emisyjne jonów  $\text{Eu}^{3+}$  zarejestrowane podczas transformacji zolu w kserożele oraz otrzymanych materiałów dwufazowych przedstawiono na Rys. 42 [107].



**Rys. 42.** Znormalizowane widma emisyjne jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w: (a) zolu, (b) kserożeli ( $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{BaF}_2$ ): $1\% \text{Eu}^{3+}$  (% mol) oraz materiałach dwufazowych po obróbce termicznej w temp. (c)  $320^\circ\text{C}$ , (d)  $540^\circ\text{C}$ , (e)  $800^\circ\text{C}$  zarejestrowane po wzbudzeniu wiązką o długości  $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$  [107].

Wysokie wartości współczynnika R/O dla jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w zolu (2,90) oraz kserożelach (1,80) są związane z wysokim stopniem asymetrii lokalnego otoczenia wokół domieszki aktywnej. W wyniku przeprowadzonej obróbki cieplnej kserożeli odnotowano znaczny spadek wartości współczynnika R/O do 0,86 ( $320^\circ\text{C}$ ), 1,05 ( $540^\circ\text{C}$ ) aż do 0,60 ( $800^\circ\text{C}$ ), sugerujący zmianę symetrii w otoczeniu jonów  $\text{Eu}^{3+}$ . Wzrost temperatury z  $320^\circ\text{C}$  do  $540^\circ\text{C}$  nie spowodował wzrostu kryształów  $\text{BaF}_2$ , a ich wielkość została oszacowana na  $3,50 \pm 0,02 \text{ nm}$ . Największy spadek współczynnika odnotowano podczas obróbki termicznej w temperaturze  $800^\circ\text{C}$ , czemu towarzyszył niewielki wzrost kryształów  $\text{BaF}_2$  do  $4,70 \pm 0,02 \text{ nm}$ , co mogło wpłynąć na zwiększenie efektywności migracji jonów  $\text{Eu}^{3+}$  z matrycy zol-żelowej do fazy  $\text{BaF}_2$  [107].

Wartości wyznaczonych współczynników R/O ( $\text{Eu}^{3+}$ ) dla wyjściowych matryc amorficznych oraz dwufazowych materiałów amorficzno-krystalicznych zawierających nanokrystaliczne fazy typu  $\text{MF}_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) zestawiono w Tabeli 11.

**Tabela 11.** Wartości współczynników R/O jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w matrycach amorficznych oraz materiałach dwufazowych zawierających nanokryształy typu  $\text{MF}_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) opisanych w dostępnej literaturze.

Lp.	Faza krystaliczna	R/O		Temperatura obróbki termicznej [°C]	Wielkość krystalitów	Literatura
		szkła/kserożele	materiały dwufazowe			
1.	$\text{CaF}_2$	2,74	2,44	620	26,6 nm	[105]
			2,55	650	36,5 nm	
			2,93	680	44,9 nm	
2.	$\text{CaF}_2$	2,67	2,14	550	25 nm – 30 nm	[111]
			1,71	560	60 nm – 90 nm	
			1,53	570	150 nm – 170 nm	
3.	$\text{SrF}_2$	2,32	0,46	660	19 nm	[220]
4.	$\text{SrF}_2$	4,84	4,69	370 (7 h)	17 nm	[222]
			4,13	370 (24 h)	21 nm	
5.	$\text{BaF}_2$	1,8	0,86	320	3-4 nm	[107]
			1,05	540	3-4 nm	
			0,60	800	7 nm	

Spośród opisanych w dostępnej literaturze materiałów dwufazowych zawierających nanokryształy typu  $\text{MF}_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) najwydajniejszą migrację jonów  $\text{Eu}^{3+}$  odnotowano dla szkła ( $50\text{SiO}_2\text{-}20\text{ZnF}_2\text{-}20\text{SrF}_2\text{-}10\text{Al}_2\text{O}_3$ ):1% $\text{EuF}_3$  (% mol) poddanego obróbce termicznej w temp. 660°C, co związane jest z odnotowanym pięciokrotnym spadkiem współczynnika R/O (z 2,32 dla wyjściowych szkieł do 0,46 dla materiałów szklano-ceramicznych). Nieco mniejszy, tj. trzykrotny spadek współczynnika R/O odnotowano dla dwufazowego materiału zol-żelowego zawierającego nanokryształy  $\text{BaF}_2$  (spadek R/O z 1,8 dla kserożeli do 0,66 dla materiału dwufazowego) [107]. Dla materiałów szklano-ceramicznych uzyskanych podczas obróbki cieplnej szkieł  $60\text{SiO}_2\text{-}16\text{CaF}_2\text{-}9\text{Na}_2\text{O-}7\text{CaO-}5\text{K}_2\text{O-}2\text{MgO-}1\text{Eu}_2\text{O}_3$  (% mol) (550°C – 570°C) oraz  $73\text{TeO}_2\text{-}18\text{SrF}_2\text{-}4\text{BaO-}3\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}2\text{Eu}_2\text{O}_3$  (% mol) (370°C), pasmo emisyjne o największej intensywności związane jest z przejściem dipolowo-elektrycznym,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ , mimo to zidentyfikowany spadek R/O wskazuje na częściowe wbudowanie jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w utworzone fazy krystaliczne  $\text{CaF}_2$  i  $\text{SrF}_2$  [111, 222]. Niemniej jednak dla materiałów szklano-ceramicznych z rozproszoną w matrycy amorficznej nanokrystaliczną fazą  $\text{CaF}_2$  wykazano postępujący spadek

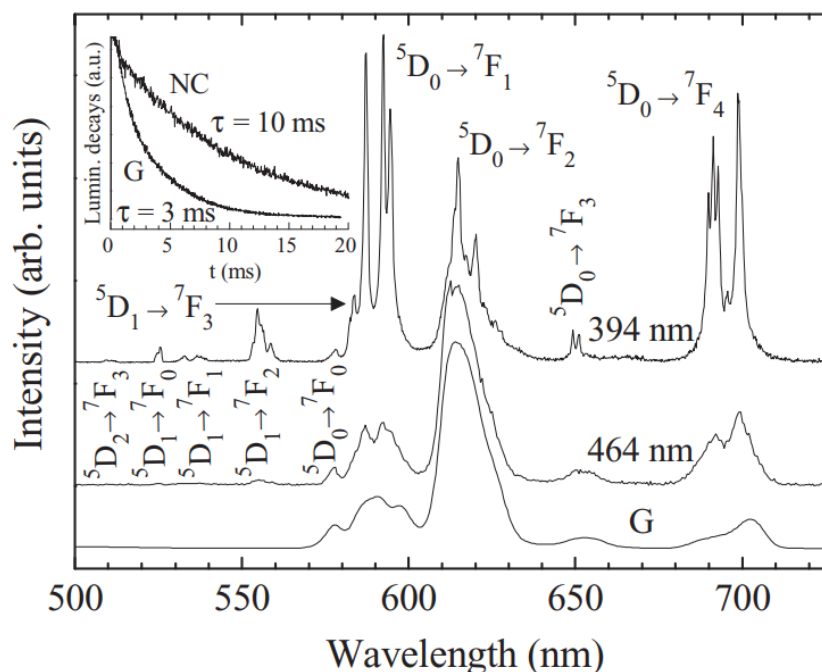


współczynnika R/O w funkcji rosnącej temperatury obróbki termicznej wyjściowych szkieł (1,25-krotny spadek R/O po obróbce cieplnej prowadzonej w temp. 550°C aż do 1,74-krotnego spadku R/O po wygrzewaniu w temp. 570°C) [111]. Uzyskane rezultaty wskazują na wzrost efektywności wbudowania  $\text{Eu}^{3+}$  w sieć krystaliczną  $\text{CaF}_2$  wraz z postępującym przyrostem wielkości kryształów (od 25 nm – 30 nm w temp. 550°C do 150 nm – 170 nm w temp. 570°C). Podobne wnioski można wyciągnąć dla materiałów szklano-ceramicznych zawierających nanokryształy  $\text{SrF}_2$ , otrzymanych po obróbce termicznej szkieł w temp. 370°C w czasie 7 godz. oraz 24 godz. Wydłużenie czasu obróbki termicznej wywołało nieznaczny spadek współczynnika R/O (1,03-krotny po obróbce termicznej w czasie 7 godz. do 1,17-krotnego spadku po obróbce w czasie 24 godz.) [222]. Zaskakujące rezultaty uzyskała grupa badawcza Y. Li dla materiałów szklano-ceramicznych otrzymanych po obróbce cieplnej szkieł o składzie (60 $\text{SiO}_2$ -15 $\text{B}_2\text{O}_3$ -15 $\text{Na}_2\text{O}$ -8 $\text{CaF}_2$ -2 $\text{NaF}$ ):0,25% $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (% mol), ponieważ wzrost temperatury obróbki termicznej szkieł o wskazanym składzie wywołał wzrost współczynnika R/O [105]. Początkowy spadek wartości współczynnika R/O z 2,74 (dla szkieł) do 2,44 (dla materiałów szklano-ceramicznych uzyskanych w temp. 620°C) autorzy tłumaczą częściowym wbudowaniem jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w sieć krystaliczną  $\text{CaF}_2$ . Dalszy jednak wzrost współczynnika R/O towarzyszący postępującemu wzrostowi temperatury wygrzewania wyjściowych szkieł przypisano zniekształceniom sieci krystalicznej, będącej efektem wbudowania większych ilości jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w fazę  $\text{CaF}_2$ .

Na podstawie analizy właściwości fotoluminescencyjnych opisanych w literaturze materiałów dwufazowych zawierających fazy krystaliczne  $\text{MF}_3$  (M = Y, La, Gd) zauważono tendencję do efektywnego wbudowania jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w sieć fazy macierzystej [179, 226-228, 232, 233, 235]. Jedynie w nielicznych przypadkach wskazanej klasy materiałów odnotowano dominującą intensywność pasma dipolowo-elektrycznego  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ , co wskazuje na mało efektywny proces wbudowania domieszki optycznie aktywnej w sieć krystaliczną fazy fluorkowej. Taką relację odnotowano dla dwufazowego materiału zol-żelowego z wykrystalizowaną w skali nanometrycznej fazą  $\text{LaF}_3$  [234], a także materiału szklano-ceramicznego uzyskanego w czasie obróbki termicznej szkła o składzie (55 $\text{SiO}_2$ -20 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -15 $\text{Na}_2\text{O}$ -10 $\text{LaF}_3$ ):0,5% $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (% mol) w temp. 620°C [95].

Wbudowanie optycznie aktywnych jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w fazę krystaliczną  $\text{YF}_3$  uzyskano w dwufazowym materiale amorficzno-krystalicznym otrzymanym metodą zol-żel podczas obróbki cieplnej wyjściowego kserożelu o składzie (90 $\text{SiO}_2$ -10 $\text{YF}_3$ ):0,1%  $\text{Eu}^{3+}$  (% mol) w temp. 675°C [232]. Na podstawie zarejestrowanych widm luminescencyjnych

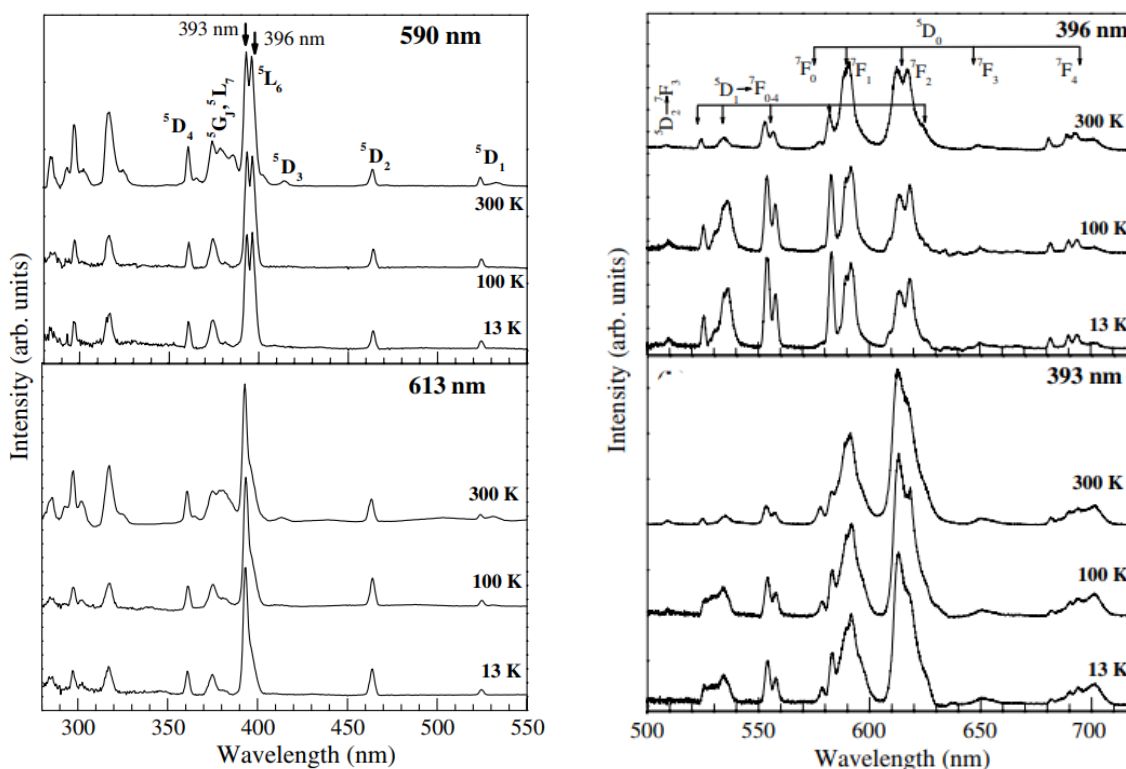
otrzymanego materiału dwufazowego po wzbudzeniu  $\lambda_{exc} = 394$  nm stwierdzono znaczny wzrost intensywności pasma odpowiadającego przejściu dipolowo-magnetycznemu  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , co wraz z jego silnym rozszczepieniem, jak również innych pasm emisyjnych, niewątpliwie stanowi o efektywnym wbudowaniu jonów  $Eu^{3+}$  w sieć wykryształizowanej podczas obróbki termicznej fazy  $YF_3$  (Rys. 43). Zaobserwowanym efektem spektroskopowym towarzyszy znaczny spadek współczynnika R/O z 3,26 (dla wyjściowego kserożelu) do 0,86 (dla materiału dwufazowego). Pasma emisyjne z poziomów  ${}^5D_J$  ( $J = 1, 2$ ) zarejestrowano wyłącznie dla materiału dwufazowego, co potwierdziło wprowadzenie jonów  $Eu^{3+}$  do sieci krystalicznej niskofononowej fazy fluorkowej [232].



**Rys. 43.** Widmo emisyjne kserożelu o składzie  $(90SiO_2-10YF_3):0,1\% Eu^{3+}$  (% mol) oraz dwufazowego materiału amorficzno-krystalicznego zarejestrowane po wzbudzeniu długością fali 394 nm i 464 nm. Na rysunku przedstawiono także krzywe zaniku luminescencji poziomu  ${}^5D_0$  [232].

Intensywną emisję z poziomów energetycznych  ${}^5D_J$  ( $J = 1-3$ ) zarejestrowano także dla materiału szklano-ceramicznego z rozproszonymi w matrycy amorficznej nanokryształami  $LaF_3$ , co wraz ze spadkiem współczynnika R/O z 2,12 (wyjściowe szkło) do 1,03 (materiał szklano-ceramiczny) świadczy o wbudowaniu jonów  $Eu^{3+}$  w sieć krystaliczną nanokryształów  $LaF_3$  [227]. Odmianą postać widma emisyjnego otrzymanego materiału dwufazowego autorzy zarejestrowali po wzbudzeniu wiązką

o długości fali  $\lambda_{exc} = 464$  nm. Wyznaczona wówczas wartość współczynnika R/O została oszacowana na 3,26 i jest zbliżona do wartości wyznaczonej dla wyjściowego kserożelu. Podobne rezultaty związane z odmiennymi profilami widm emisyjnych materiałów dwufazowych, zależnie od wiązki promieniowania wzbudzającego, zaobserwował ten sam zespół badawczy dla materiału zol-żelowego zawierającego fazę krystaliczną  $\text{LaF}_3$  otrzymanego podczas kontrolowanej obróbki cieplnej kserożelu o składzie  $89,9\text{SiO}_2-10\text{LaF}_3-0,1\text{EuF}_3$  (% mol) prowadzonej w temperaturze  $800^\circ\text{C}$  [233].

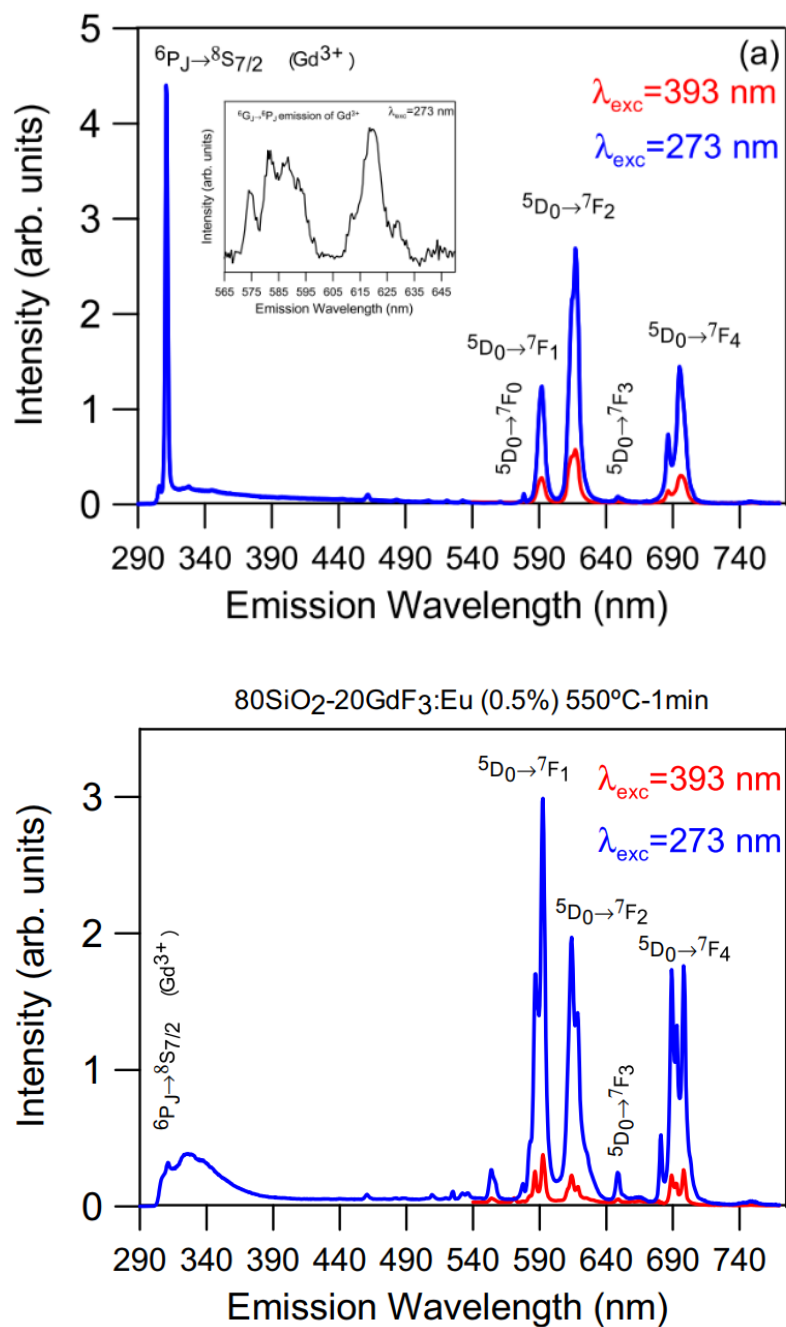


**Rys. 44.** Widma ekscytacji oraz emisji jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w temp. 13K, 100K oraz 300K w materiale dwufazowym otrzymanym po obróbce termicznej wyjściowego kserożelu o składzie  $89,9\text{SiO}_2-10\text{LaF}_3-0,1\text{EuF}_3$  (% mol) w temp.  $800^\circ\text{C}$  [233].

Szczególną cechą widma ekscytacji zarejestrowanego podczas monitorowania emisji odpowiadającej przejściu  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  badanego materiału dwufazowego z rozproszoną fazą  $\text{LaF}_3$  jest rozszczepienie pasma  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$  na dwie składowe, których maksima zarejestrowano przy 393 nm oraz 396 nm (Rys. 44, po lewej). Wykazano, że rozszczepienie wskazanego pasma ekscytacji nie ma związku z temperaturą, w której zarejestrowano widmo. Tendencji związanej z rozszczepieniem pasma  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$  nie zaobserwowano jednak podczas monitorowania emisji związanej z przejściem natury dipolowo-elektrycznej  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ . W celu zweryfikowania z jakimi efektami

spektroskopowymi jest związane owe rozszczepienie, zarejestrowano widma emisji materiału dwufazowego po wzbudzeniu promieniowaniem o długościach fal 393 nm oraz 396 nm (Rys. 44, po prawej). Wykazano, że intensywność zarejestrowanych pasm luminescencyjnych związanych z przejściami z poziomów energetycznych  $^5D_1$  i  $^5D_2$ , jest większa po wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 396 nm. Co więcej zaobserwowano, że intensywność wskazanych pasm sukcesywnie rośnie podczas spadku temperatury, co stanowi rezultat zmniejszenia szybkości relaksacji bezpromienistej. Porównując postaci zarejestrowanych widm emisyjnych można zauważyć wyraźnie dominujący udział pasma związanego z przejściem o naturze dipolowo-magnetycznej  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  podczas wzbudzenia wiązką o długości fali 396 nm. Natomiast w przypadku wzbudzenia badanego materiału dwufazowego promieniowaniem o długości fali 393 nm, największą intensywność zarejestrowano dla pasma odpowiadającego przejściu dipolowo-elektrycznemu  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . Wyniki badań potwierdziły zatem, że składowa 396 nm związana jest z wzbudzeniem jonów  $Eu^{3+}$ , które uległy wbudowaniu w niskofononową sieć krystaliczną fazy  $LaF_3$ , podczas gdy składowa 393 nm związana jest z wzbudzeniem pozostałej ich części, które pozostały w amorficznej matrycy żol-żelowej otrzymanego materiału dwufazowego.

Efektywne wbudowanie optycznie czynnych jonów  $Eu^{3+}$  uzyskano także w żelowym materiale dwufazowym zawierającym nanokryształy  $GdF_3$  otrzymanym przez Velázquez i współpracowników podczas obróbki termicznej kserożelu o składzie  $(80SiO_2-20GdF_3):0,5\%Eu^{3+}$  (% mol) w temp.  $550^\circ C$  [235]. W oparciu o zarejestrowane widma emisyjne przedstawione na Rys. 45 zauważono wyraźny przyrost intensywności pasma odpowiadającego przejściu dipolowo-magnetycznemu  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  po obróbce termicznej kserożelu. O efektywnym wbudowaniu jonów  $Eu^{3+}$  można także wnioskować na podstawie wyraźnego rozszczepienia zarejestrowanych pasm luminescencyjnych. Na podstawie zarejestrowanych widm emisyjnych wykazano, że transfer energii  $Gd^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$  zachodzący po wzbudzeniu promieniowaniem z zakresu pośredniego UV o długości fali 273 nm pozwolił na znaczne wzmocnienie pasm luminescencyjnych jonów  $Eu^{3+}$ .



**Rys. 45.** Widma emisyjne wyjściowego kserożelu o składzie  $(80\text{SiO}_2\text{-}20\text{GdF}_3)\text{:}0,5\%\text{Eu}^{3+}$  (% mol) oraz materiału dwufazowego zarejestrowane po wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali: (a) 393 nm oraz (b) 273 nm [235].

W konsekwencji zmian w symetrii lokalnego otoczenia wokół  $\text{Eu}^{3+}$  w związku z ich wbudowaniem w sieć krystaliczną fazy  $\text{GdF}_3$  odnotowano spadek wartości współczynnika R/O ( $\text{Eu}^{3+}$ ). Wyznaczone wartości współczynnika R/O są uwarunkowane długością fali promieniowania wzbudzającego, które zestawiono w Tabeli 12.

**Tabela 12.** Wartości współczynnika R/O dla kserożeli oraz materiałów dwufazowych zawierających nanokryształy GdF<sub>3</sub> wyznaczone po wzbudzeniu promieniowaniem o różnych długościach fal [235].

Rodzaj materiału	Współczynnik R/O po wzbudzeniu wiązką	
	$\lambda_{exc} = 273 \text{ nm}$	$\lambda_{exc} = 393 \text{ nm}$
kserożele	2,86	2,77
materiał dwufazowy (po obróbce termicznej kserożelu (90SiO <sub>2</sub> -10GdF <sub>3</sub> ):0,5% Eu <sup>3+</sup> )	0,74	0,66
materiał dwufazowy (po obróbce termicznej kserożelu (80SiO <sub>2</sub> -20GdF <sub>3</sub> ):0,5% Eu <sup>3+</sup> )	0,87	0,72

Po wzbudzeniu badanych materiałów optycznych wiązką promieniowania o długości fali 273 nm wyznaczone wartości współczynnika R/O są nieco większe w porównaniu z wartościami wyznaczonymi po wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 393 nm. Fenomen ten autorzy tłumaczą niewielkim poszerzeniem czerwonego pasma jonów Eu<sup>3+</sup> wynikającego z nakładania się na nie emisji jonów Gd<sup>3+</sup> związanej z przejściami <sup>6</sup>G<sub>J</sub> → <sup>6</sup>I<sub>J</sub>.

Wartości współczynników R/O (Eu<sup>3+</sup>) obliczonych dla wyjściowych matryc amorficznych, a także dwufazowych materiałów amorficzno-kryształicznych z rozproszonymi nanokryształami faz typu MF<sub>3</sub> (M = Y, La, Gd) zestawiono w Tabeli 13.

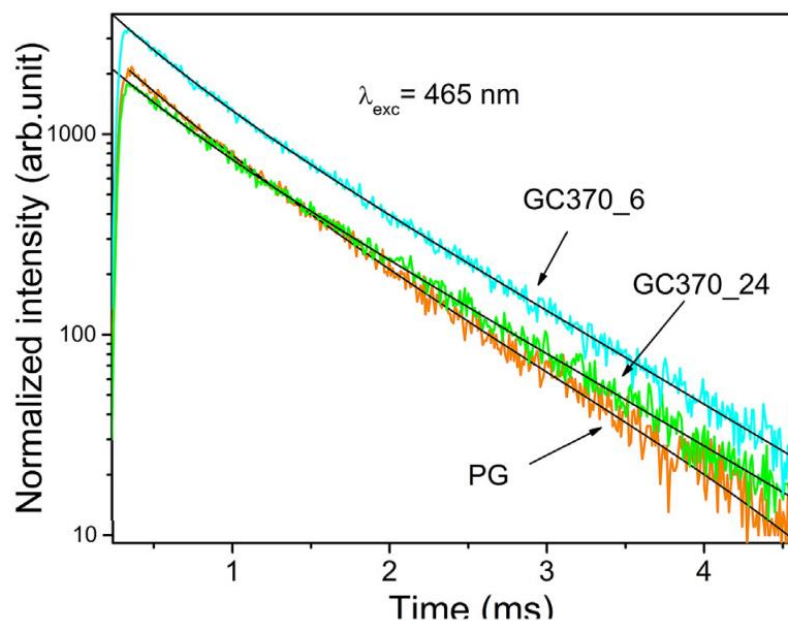
**Tabela 13.** Wartości współczynników R/O jonów Eu<sup>3+</sup> w matrycach amorficznych oraz materiałach dwufazowych zawierających nanokryształy typu MF<sub>3</sub> (M = Y, La, Gd) opisanych w dostępnej literaturze.

Lp.	Faza krystaliczna	R/O		Temperatura obróbki termicznej [°C]	Wielkość kryształitów	Literatura
		szkła/kserożele	materiały dwufazowe			
1.	YF <sub>3</sub>	3,26	0,86	675	~11 nm	[232]
2.	LaF <sub>3</sub>	2,12	1,03	690	22 nm < x < 34 nm	[227]
3.	GdF <sub>3</sub>	1,6	0,9	670	18 nm	[228]
4.	GdF <sub>3</sub>	2,77	0,66	550	7,6 ± 0,5 nm – 9,0 ± 0,5 nm	[235]
5.	GdF <sub>3</sub>	2,77	0,72	550	7,6 ± 0,5 nm – 9,0 ± 0,5 nm	[235]

Porównując deklarowane w literaturze wartości współczynnika R/O dla dwufazowych materiałów optycznych zawierających nanokryształy faz typu MF<sub>3</sub> (M = Y, La, Gd), największy tj. 3,8-krotny spadek wykazano dla materiału żol-żelowego o składzie (90SiO<sub>2</sub>-10YF<sub>3</sub>):0,1%Eu<sup>3+</sup> (% mol) (3,26 dla wyjściowego kserożelu oraz 0,86 dla materiału

dwufazowego) [232]. Najniższą natomiast wartość współczynnika R/O, równą 0,66, odnotowano dla dwufazowego materiału amorficzno-krystalicznego otrzymanego po obróbce termicznej kserożelu o składzie  $(90\text{SiO}_2-10\text{GdF}_3):0,5\%\text{Eu}^{3+}$  (% mol) [235]. Nieco mniejszy, dwukrotny spadek współczynnika R/O zaobserwowano dla materiału szklano-ceramicznego otrzymanego podczas obróbki termicznej szkła o składzie  $(44\text{SiO}_2-28\text{Al}_2\text{O}_3-17\text{NaF}-11\text{LaF}_3):0,02\%\text{EuF}_3$  (% mol) w temp.  $690^\circ\text{C}$  oraz około 1,8-krotny dla materiału szklano-ceramicznego zawierającego nanokryształy  $\text{GdF}_3$ , uzyskanego po kontrolowanym procesie wygrzewania szkła o składzie  $44\text{SiO}_2-28\text{Al}_2\text{O}_3-17\text{NaF}-11\text{GdF}_3-0,1\text{EuF}_3$  (% mol) w temp.  $670^\circ\text{C}$  [227, 228]. Na podstawie przedstawionych w Tabeli 13 wartości współczynnika R/O można postulować o efektywnym wbudowaniu jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w sieci krystaliczne faz typu  $\text{MF}_3$  ( $\text{M} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$ ) otrzymane podczas kontrolowanej obróbki cieplnej wyjściowych kserożeli lub szkieł.

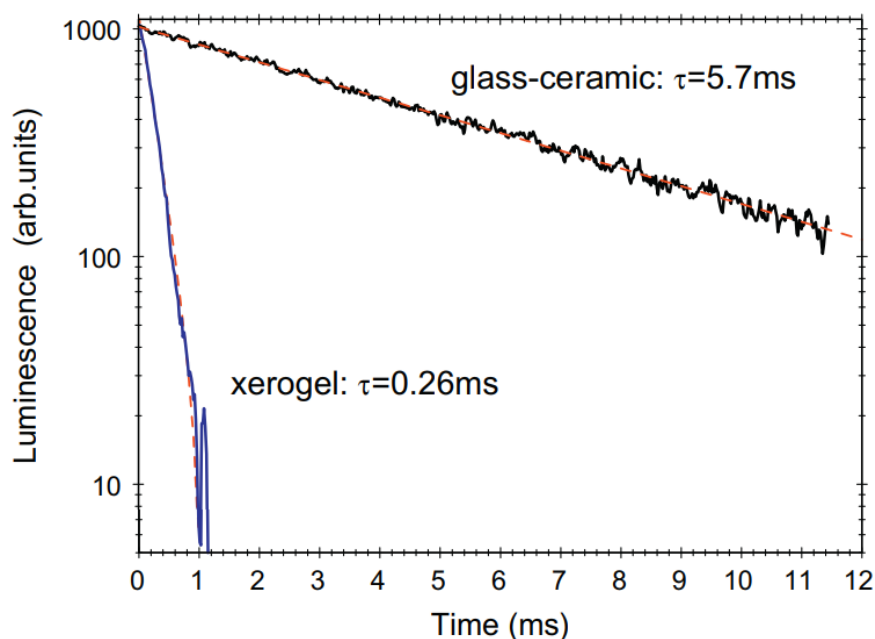
Cennym źródłem informacji w zakresie interpretacji zmian w lokalnym otoczeniu jonów  $\text{Eu}^{3+}$  podczas kontrolowanej obróbki termicznej materiałów amorficznych jest analiza kinetyki zaniku luminescencji. Jako, że szybkość relaksacji stanu wzbudzonego jest uwarunkowana prawdopodobieństwem przejść promienistych oraz przejść o charakterze bezpromienistym, kluczową rolę w tym aspekcie – poza stopniem asymetrii lokalnego otoczenia – stanowi energia fononowa ośrodka, w którym zlokalizowane są jony  $\text{Eu}^{3+}$ . W porównaniu z energiami fononowymi kryształów fluorkowych  $\text{MF}_2$  ( $\text{CaF}_2$ :  $466\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{SrF}_2$ :  $366\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{BaF}_2$ :  $319\text{ cm}^{-1}$  [77]) lub  $\text{MF}_3$  ( $\text{YF}_3$ :  $358\text{ cm}^{-1}$  [86],  $\text{LaF}_3$ :  $350\text{ cm}^{-1}$  [87],  $\text{GdF}_3$ :  $360\text{ cm}^{-1}$  [85]), energie drgań tlenkowych matryc szklistych są stosunkowo wysokie (m.in. szkła krzemianowe:  $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$  [243], szkła tellurowe:  $\sim 750\text{ cm}^{-1}$  [244]), co skutecznie przyczynia się do zwiększenia udziału przejść o charakterze bezpromienistym w procesie relaksacji stanu wzbudzonego. W przypadku kserożeli główny udział w relaksacji bezpromienistej przypisuje się licznym grupom OH o wysokiej energii drgań powyżej  $3000\text{ cm}^{-1}$  [245, 246]. Różnice w wartościach wyznaczonych czasów życia poziomu wzbudzonego, które stanowią miarę szybkości zaniku luminescencji oraz charakter zarejestrowanych krzywych (funkcje mono-eksponencjalne, bi-eksponencjalne) pozwalają na interpretację dystrybucji jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w materiałach dwufazowych. Wbudowaniu jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w sieć krystaliczną faz fluorkowych towarzyszy zazwyczaj wydłużenie czasów życia, co stanowi efekt związany z wprowadzeniem domieszki aktywnej do ośrodka o niskiej energii drgań fononów.



**Rys. 46.** Krzywe zaniku luminescencji z poziomu  $^5D_0$  jonów  $Eu^{3+}$  w wyjściowym szkłe o składzie  $73TeO_2-18SrF_2-4BaO-3Bi_2O_3-2Eu_2O_3$  (% mol) (PG) oraz materiale szklano-ceramicznym z rozproszoną fazą krystaliczną  $SrF_2$  [222].

Krzywe zaniku luminescencji z poziomu  $^5D_0$  jonów  $Eu^{3+}$  w szkłe o składzie  $73TeO_2-18SrF_2-4BaO-3Bi_2O_3-2Eu_2O_3$  (% mol) oraz materiale szklano-ceramicznym z rozproszoną nanokrystaliczną fazą  $SrF_2$  przedstawiono na Rys. 46. Krzywe zaniku zostały zarejestrowane podczas monitorowania czerwonej emisji o długości fali 615 nm. Zarejestrowana dla materiału szklano-ceramicznego krzywa ma charakter bi-eksponencjalny, wskazując na rozdzielenie optycznie aktywnych jonów  $Eu^{3+}$  między dwa ośrodki relaksacyjne. Pierwszy z nich stanowi amorficzna matryca szkła tellurowego, w której zidentyfikowano występowanie drgań Te-O wewnątrz jednostek strukturalnych  $[TeO_3]$  ( $775\text{ cm}^{-1}$ ) lub  $[TeO_4]$  ( $680\text{ cm}^{-1}$ ), a także drgań Te-O-Te wewnątrz jednostek  $[TeO_4]$ . Drugi z ośrodków relaksacyjnych stanowi natomiast sieć krystaliczna fazy fluorkowej  $SrF_2$  o energii fononowej  $366\text{ cm}^{-1}$  [77]. Czas życia poziomu  $^5D_0$  jonów  $Eu^{3+}$  w wyjściowym szkłe został oszacowany na 0,67 ms. W wyniku obróbki termicznej czas życia uległ nieznacznemu wydłużeniu do 0,68 ms (po obróbce termicznej w czasie 6 godz.) oraz 0,73 ms (po obróbce termicznej w czasie 24 godz.). Tak niewielkie różnice w wartościach czasów życia sugerują, że tylko niewielka ilość jonów  $Eu^{3+}$  uległa wbudowaniu w sieć krystaliczną  $SrF_2$ . Niemniej jednak wykazano, że wydłużenie czasu obróbki termicznej sprzyja wbudowaniu jonów  $Eu^{3+}$  w niskofononową fazę  $SrF_2$ .





**Rys. 47.** Krzywe zaniku luminescencji z poziomu  $^5D_0$  jonów  $Eu^{3+}$  w kserożelu o składzie  $(95SiO_2-5CaF_2):1\%Eu^{3+}$  oraz materiału dwufazowego z wytworzonymi nanokryształami  $CaF_2$  [230].

Krzywe zaniku luminescencji z poziomu  $^5D_0$  jonów  $Eu^{3+}$  w amorficznym kserożelu o składzie  $(95SiO_2-5CaF_2):1\%Eu^{3+}$  (% mol) oraz materiale dwufazowym przedstawiono na Rys. 47. Krzywe zarejestrowano podczas monitorowania czerwonej emisji o długości fali 620 nm. Zarejestrowane krzywe zaniku luminescencji zostały dopasowane do funkcji mono-eksponencjalnych, na podstawie których oszacowano czasy życia poziomu  $^5D_0$ :  $0,26 \pm 0,02$  ms (wyjściowy kserożel) oraz  $5,50 \pm 0,02$  ms (dwufazowy materiał amorficzno-kryształiczny). Krótki czas życia poziomu  $^5D_0$  jonów  $Eu^{3+}$  w wyjściowym kserożelu autorzy tłumaczą obecnością licznych grup OH o wysokiej energii drgań, odpowiedzialnych za skuteczne wygaszanie luminescencji jonów  $Eu^{3+}$ . Znaczne wydłużenie czasu życia poziomu  $^5D_0$  jonów  $Eu^{3+}$  w otrzymanym materiale dwufazowym jest związane zarówno z redukcją ilości grup OH w matrycy żoń-żelowej podczas obróbki cieplnej, lecz przede wszystkim z wbudowaniem jonów domieszki aktywnej w sieć kryształiczną nanokryształów  $CaF_2$  o energii fononowej  $466\text{ cm}^{-1}$  [77].

Wyznaczone wartości czasów życia poziomu wzbudzonego  $^5D_0$  jonów  $Eu^{3+}$  w opisanych w literaturze materiałach amorficznych oraz dwufazowych z rozproszonymi fazami  $MF_2$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) oraz  $MF_3$  ( $M = Y, La, Gd$ ) zostały zestawione odpowiednio w Tabeli 14 oraz Tabeli 15.

**Tabela 14.** Czasy życia poziomu  $^5D_0$  jonów  $Eu^{3+}$  w materiałach amorficznych oraz dwufazowych zawierających nanokryształy typu  $MF_2$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) opisanych w dostępnej literaturze.

Lp.	Skład szkła/kserożelu (% mol)	$\lambda_{em}$ [nm]	$\tau_m(^5D_0)$ [ms] (szkło/kserożel)	Parametry obróbki termicznej	Faza krystaliczna	$\lambda_{em}$ [nm]	$\tau_m(^5D_0)$ [ms] (materiał dwufazowy)	Lit.
1.	$(95SiO_2-5CaF_2):1\%Eu^{3+}$	620	$0,26 \pm 0,02$ ( $\tau$ )	800°C/1 godz.	$CaF_2$	620	$5,50 \pm 0,02$ ( $\tau$ )	[230]
2.	$(50SiO_2-20ZnF_2-20SrF_2-10Al_2O_3):1\%EuF_3$	593	3,58 ( $\tau$ )	660°C/2 godz.	$SrF_2$	593	5,05 ( $\tau$ )	[220]
3.	$50SiO_2-22Al_2O_3-20SrF_2-6NaF-2EuF_3$	614	2,74 ( $\tau$ )	590°C/1 godz.	$SrF_2$	614	2,56 ( $\tau_1$ ) 0,17 ( $\tau_2$ ) (2,46 ( $\tau_{sr}$ ))	[221]
				620°C/1 godz.	$SrF_2$	614	2,55 ( $\tau_1$ ) 0,11 ( $\tau_2$ ) (2,46 ( $\tau_{sr}$ ))	
4.	$73TeO_2-18SrF_2-4BaO-3Bi_2O_3-2Eu_2O_3$	615	0,67 ( $\tau$ )	370°C/6 godz.	$SrF_2$	615	0,68 ( $\tau_{sr}$ )	[222]
				370°C/24 godz.	$SrF_2$	615	0,73 ( $\tau_{sr}$ )	
5.	$(95SiO_2-5BaF_2):1\%Eu^{3+}$	620	$0,27 \pm 0,02$ ( $\tau$ )	320°C/1 godz.	$BaF_2$	620	$3,50 \pm 0,02$ ( $\tau$ )	[107]
				540°C/1 godz.	$BaF_2$	620	$3,50 \pm 0,02$ ( $\tau$ )	
				800°C/1 godz.	$BaF_2$	620	$4,70 \pm 0,02$ ( $\tau$ )	

\* $\tau$  – czas życia poziomu wzbudzonego  $^5D_0$  jonów  $Eu^{3+}$  wyznaczony na podstawie dopasowania do funkcji monoeksponencjalnej

$\tau_{sr}$  – uśredniony czas życia poziomu wzbudzonego  $^5D_0$  jonów  $Eu^{3+}$  obliczony ze składowych  $\tau_1, \tau_2$  wyznaczonych na podstawie dopasowania do funkcji bi-eksponencjalnej

**Tabela 15.** Czasy życia poziomu  $^5D_0$  jonów  $Eu^{3+}$  w materiałach amorficznych oraz dwufazowych z rozproszoną fazą typu  $MF_3$  ( $M = Y, La, Gd$ ) opisanych w dostępnej literaturze.

Lp.	Skład szkła/kserożelu (% mol)	$\lambda_{em}$ [nm]	$\tau_m(^5D_0)$ [ms] (szkło/kserożel)	Parametry obróbki termicznej	Faza krystaliczna	$\lambda_{em}$ [nm]	$\tau_m(^5D_0)$ [ms] (materiał dwufazowy)	Lit.
1.	(45SiO <sub>2</sub> -27Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -16NaF-12YF <sub>3</sub> ):0,1% EuF <sub>3</sub>	---	6,2 ( $\tau$ )	670°C/2 godz.	YF <sub>3</sub>	---	11,5 ( $\tau$ )	[226]
2.	(90SiO <sub>2</sub> -10YF <sub>3</sub> ):0,1% Eu <sup>3+</sup>	612	3	675°C/(brak informacji o czasie obróbki termicznej)	YF <sub>3</sub>	592	10	[232]
3.	(44SiO <sub>2</sub> -28Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -17NaF-11GdF <sub>3</sub> ):0,1% EuF <sub>3</sub>	---	---	bezpośrednio po wytopie (1400°C/30 min)	GdF <sub>3</sub>	---	4,1 ( $\tau_1$ ) 1,2 ( $\tau_2$ )	[228]
				670°C/2 godz.	GdF <sub>3</sub>	---	9,5 ( $\tau$ )	
4.	(80SiO <sub>2</sub> -20GdF <sub>3</sub> ):0,5% Eu <sup>3+</sup> (a)	590	0,22 ( $\tau$ )	550°C/1 min.	GdF <sub>3</sub>	590	0,86 ( $\tau_{sr}$ )	[235]
		614	2,3 ( $\tau$ )			614	8,7 ( $\tau_{sr}$ )	
		590	0,38 ( $\tau$ )			590	1,64 ( $\tau_{sr}$ )	
		614	2,5 ( $\tau$ )			614	8,7 ( $\tau_{sr}$ )	
5.	(90SiO <sub>2</sub> -10GdF <sub>3</sub> ):0,5% Eu <sup>3+</sup> (a)	590	0,22 ( $\tau$ )	550°C/1 min.	GdF <sub>3</sub>	590	1,18 ( $\tau_{sr}$ )	[235]
		614	2,3 ( $\tau$ )			614	7,6 ( $\tau_{sr}$ )	
		590	0,38 ( $\tau$ )			590	1,57 ( $\tau_{sr}$ )	
		614	2,5 ( $\tau$ )			614	8,3 ( $\tau_{sr}$ )	

\*  $\tau_{sr}$  – uśredniony czas życia poziomu wzbudzonego  $^5D_0$  jonów  $Eu^{3+}$

$\tau_1, \tau_2$  – składowe wyznaczone na podstawie dopasowania do funkcji bi-eksponencjalnych

(a) – krzywe zaniku zarejestrowane po wzbudzeniu wiązką promieniowania o długości fali  $\lambda_{exc} = 393$  nm

(b) – krzywe zaniku zarejestrowane po wzbudzeniu wiązką promieniowania o długości fali  $\lambda_{exc} = 273$  nm

Analizując przedstawione w literaturze wartości czasów życia poziomu  $^5D_0$  jonów  $Eu^{3+}$  znaczące wydłużenie towarzyszące krystalizacji faz fluorkowych typu  $MF_2$  odnotowano dla dwufazowych materiałów amorficzno-krystalicznych otrzymanych podczas kontrolowanej obróbki cieplnej kserozeli o składzie  $(95SiO_2-5CaF_2):1\%Eu^{3+}$  (% mol) oraz  $(95SiO_2-5BaF_2):1\%Eu^{3+}$  (% mol) w temp.  $800^\circ C$  [107, 230]. Tak znaczne wydłużenie czasów życia (21-krotny wzrost dla  $(95SiO_2-5CaF_2):1\%Eu^{3+}$  (% mol) oraz 17-krotny wzrost dla  $(95SiO_2-5BaF_2):1\%Eu^{3+}$  (% mol)), wytłumaczono częściowym wbudowaniem jonów domieszki w sieci krystaliczne nanokryształów  $CaF_2$  i  $BaF_2$  oraz redukcją ilości grup OH w matrycy zol-żelowej zarówno wskutek odparowania z jej porów wody i rozpuszczalników organicznych oraz postępującej reakcji polikondensacji. Wydłużenie czasów życia poziomu  $^5D_0$  jonów  $Eu^{3+}$  odnotowano także dla materiału szklano-ceramicznego otrzymanego po obróbce cieplnej szkła  $(50SiO_2-20ZnF_2-20SrF_2-10Al_2O_3):1\%EuF_3$  (% mol) prowadzonej w temp.  $660^\circ C$  [220]. Analizując deklarowane w literaturze wartości czasów życia poziomu  $^5D_0$  jonów  $Eu^{3+}$  dla wszystkich z zestawionych w Tabeli 15 materiałów amorficzno-krystalicznych zawierających nanokryształy faz fluorkowych typu  $MF_3$  obserwuje się ich wydłużenie w stosunku do wyjściowych materiałów amorficznych [226, 228, 232, 235]. Obserwowana tendencja prawdopodobnie ma swoje źródło w podstawianiu przez jony  $Eu^{3+}$  trójwartościowych kationów  $M^{3+}$  w sieci krystalicznej faz fluorkowych  $MF_3$  bez kompensacji ładunku.

### 3. Cel i zakres pracy

---

W ramach niniejszej pracy doktorskiej otrzymano oraz dokonano charakterystyki dwufazowych materiałów zol-żelowych domieszkowanych optycznie aktywnymi jonami  $\text{Eu}^{3+}$  z rozproszonymi w matrycach amorficznych fazami fluorkowymi typu  $\text{MF}_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) oraz  $\text{MF}_3$  ( $\text{M} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$ ), krystalizującymi w skali nanometrycznej. Motywacją do przeprowadzenia badań w zakresie otrzymania oraz charakterystyki bezołowiowych materiałów zol-żelowych była podyktowana aktualną tendencją związaną z ukierunkowaniem technologii na syntezy niskotemperaturowe. Nadrzędnym celem pracy była detekcja oraz charakterystyka otrzymanych nanokryształów fluorkowych, natomiast szczegółowy zakres niniejszej pracy doktorskiej obejmował:

- syntezę zoli krzemionkowych domieszkowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$  oraz zidentyfikowanie zmian strukturalnych podczas ich transformacji do kserożeli przy użyciu spektroskopii IR-ATR w zakresie średniej podczerwieni MIR (ang. *mid infrared*),
- zbadanie właściwości termicznych otrzymanych kserożeli przy użyciu analizy termogravimetrycznej TG, a także skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC w celu oszacowania zmian masy w funkcji temperatury (od  $35^\circ\text{C}$  do  $500^\circ\text{C}$ ) oraz zidentyfikowania temperatur przemian fazowych związanych z krystalizacją faz fluorkowych  $\text{MF}_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) oraz  $\text{MF}_3$  ( $\text{M} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$ ),
- otrzymanie amorficzno-krystalicznych materiałów zol-żelowych na drodze kontrolowanej obróbki termicznej kserożeli oraz identyfikację zmian strukturalnych zachodzących w obrębie matryc krzemionkowych podczas przeprowadzonego procesu wygrzewania przy użyciu spektroskopii IR-ATR w zakresie średniej podczerwieni MIR,
- detekcję otrzymanych wskutek kontrolowanej krystalizacji nanokryształów fluorkowych typu  $\text{MF}_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) oraz  $\text{MF}_3$  ( $\text{M} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$ ) metodą rentgenowskiej analizy fazowej XRD, a także wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej HR-TEM. Charakterystyka nanokryształów została poszerzona o badania spektroskopii dyspersji energii promieniowania

rentgenowskiego EDS (ang. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) oraz dyfrakcję elektronową z wybranego obszaru SAED (ang. *Selected Area Electron Diffraction*),

- analizę profilu luminescencyjnego optycznie aktywnych jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w otrzymanych kserożelach oraz dwufazowych materiałach amorficzno-krystalicznych na podstawie zarejestrowanych widm ekscytacji i emisji oraz krzywych zaniku luminescencji z poziomu wzbudzonego  ${}^5\text{D}_0$ .

## 4. Część eksperymentalna

---

### 4.1. Synteza materiałów zol-żelowych

W celu otrzymania amorficzno-krystalicznych materiałów zol-żelowych domieszkowanych optycznie aktywnymi jonami  $\text{Eu}^{3+}$  opracowano szczegółową procedurę syntezy. W oparciu o serię przeprowadzonych eksperymentów ustalono optymalne parametry ich otrzymywania, tj. wzajemny stosunek molowy komponentów stosowanych podczas syntezy, stężenie domieszki optycznie aktywnej, czas prowadzenia hydrolizy, czas i temperaturę suszenia wyjściowych zoli krzemionkowych oraz warunki prowadzenia kontrolowanej obróbki termicznej kserożeli. Syntezę zoli krzemionkowych przeprowadzono przy użyciu następujących odczynników chemicznych:

- tetraetoksyilanu, TEOS (98%, Aldrich),
- alkoholu etylowego (98% cz.d.a., POCH),
- N,N-dimetyloformamidu (>98% GC, Fluka Analytical),
- kwasu octowego (99,5-99,9% cz.d.a., Sigma-Aldrich),
- kwasu azotowego(V) (65%, Merck),
- kwasu trifluorooctowego, TFA (99%, Acros Organics),
- octanu europu(III), hydrat (99,999%, Aldrich),
- octanu wapnia ( $\geq 99\%$ , Aldrich),
- octanu strontu (Aldrich),
- octanu baru (99%, Aldrich),
- octanu itru, hydrat (99,9%, Aldrich),
- octanu lantanu (99,9%, Aldrich),
- octanu gadolinu(III), hydrat (99,9%, Aldrich).

Woda zastosowana podczas syntezy została pobrana z dejonizatora Elix 3 (Millipore, Molsheim, Francja).

W charakterze prekursora zastosowano tetraetoksyilan (TEOS), natomiast woda została wprowadzona w celu przeprowadzenia hydrolizy tetraetoksyilanu. Z uwagi na znacznie ograniczoną rozpuszczalność tetraetoksyilanu w wodzie, do układów reakcyjnych wprowadzono alkohol etylowy, umożliwiający przebieg reakcji hydrolizy poprzez zwiększenie powierzchni międzyfazowej TEOS - woda. Decydujący wpływ na

kinetykę procesu żelowania miały katalizatory wprowadzone w postaci kwasu octowego, bądź kwasu azotowego(V). Do wybranych próbek wprowadzono również N,N-dimetyloformamid (DMF) w charakterze tzw. czynnika kontrolującego suszenie. Wpływ N,N-dimetyloformamidu na proces suszenia związany jest z uzyskiwaniem w strukturze żelu porów o porównywalnym rozkładzie wielkości. Rozkład porów o podobnej wielkości pozwala na znaczną eliminację efektów związanych z dużym gradientem naprężeń kapilarnych, które zazwyczaj prowadzą do uszkodzeń mechanicznych szkieletu krzemionkowego [247, 248]. Kwas trifluorooctowy oraz octany  $M(\text{CH}_3\text{COO})_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), a także  $M(\text{CH}_3\text{COO})_3$  ( $M = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$ ) zostały wprowadzone w celu uzyskania krystalicznych faz fluorkowych typu  $\text{MF}_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) i  $\text{MF}_3$  ( $M = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$ ) podczas kontrolowanej obróbki termicznej kserożeli. Octan europu(III),  $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ , został wprowadzony jako źródło domieszki optycznie aktywnej.

Synteza zoli krzemionkowych odbyła się poprzez wprowadzenie do kolb okrągłodennych o pojemności  $25 \text{ cm}^3$  następujących odczynników: tetraetoksyilanu, alkoholu etylowego, N,N-dimetyloformamidu, wody dejonizowanej oraz kwasu octowego bądź kwasu azotowego(V). Otrzymane wówczas roztwory mieszano przy użyciu mieszadeł magnetycznych (ATM, model MM4) w temperaturze pokojowej przez 30 minut w zamkniętych kolbach. Po upływie wskazanego czasu do roztworów wprowadzono przygotowane roztwory octanu europu(III) oraz octanów poszczególnych metali, uprzednio rozpuszczonych w kwasie trifluorooctowym. Uzyskane roztwory mieszano przez kolejnych 60 minut. Otrzymane wówczas zole pozostawiono do suszenia w temperaturze  $35^\circ\text{C}$  na okres 7 tygodni. Prowadzenie procesu suszenia zoli w relatywnie niskiej temperaturze ma na celu zminimalizowanie – w możliwie największym stopniu – powstawania pęknięć w strukturze otrzymanych kserożeli krzemionkowych. Zbyt szybkie odparowanie rozpuszczalników o wysokich wartościach napięcia powierzchniowego ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ :  $\sigma = 2,41 \cdot 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\sigma = 7,29 \cdot 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$  [249]) z porów sieci krzemionkowej, prowadzi do gwałtownego skurczu objętościowego otrzymanych materiałów, co w efekcie wywołuje powstawanie licznych uszkodzeń mechanicznych, które negatywnie wpływają na walory jakościowe materiałów zol-żelowych. Wybrane składy otrzymanych kserożeli krzemionkowych zestawiono w Tabeli 16 oraz Tabeli 17.



**Tabela 16.** Stosunek molowy komponentów stosowanych podczas syntezy kserożeli przeznaczonych do otrzymania materiałów dwufazowych zawierających nanokryształy MF<sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Ba).

Układ	Skład wyjściowych zoli (stosunek molowy)
SG-M/Eu (1)	1TEOS-4C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH-10H <sub>2</sub> O-0,5CH <sub>3</sub> COOH (90% mas.) 5CF <sub>3</sub> COOH-1M(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> -0,05Eu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> (10% mas.)
SG-M/Eu (2)	1TEOS-2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH-2DMF-4H <sub>2</sub> O-0,5CH <sub>3</sub> COOH (90% mas.) 5CF <sub>3</sub> COOH-1M(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> -0,05Eu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> (10% mas.)
SG-M/Eu (3)	1TEOS-2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH-2DMF-4H <sub>2</sub> O-0,4HNO <sub>3</sub> (90% mas.) 5CF <sub>3</sub> COOH-1M(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> -0,05Eu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> (10% mas.)

\*M = Ca, Sr, Ba

**Tabela 17.** Stosunek molowy komponentów stosowanych podczas syntezy kserożeli przeznaczonych do otrzymania materiałów dwufazowych zawierających nanokryształy MF<sub>3</sub> (M = Y, La, Gd).

Układ	Skład wyjściowych zoli (stosunek molowy)
SG-M/Eu (1)	1TEOS-4C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH-10H <sub>2</sub> O-0,5CH <sub>3</sub> COOH (90% mas.) 5CF <sub>3</sub> COOH-1M(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> -0,05Eu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> (10% mas.)
SG-M/Eu (2)	1TEOS-2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH-2DMF-4H <sub>2</sub> O-0,5CH <sub>3</sub> COOH (90% mas.) 5CF <sub>3</sub> COOH-1M(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> -0,05Eu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> (10% mas.)
SG-M/Eu (3)	1TEOS-2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH-2DMF-4H <sub>2</sub> O-0,4HNO <sub>3</sub> (90% mas.) 5CF <sub>3</sub> COOH-1M(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> -0,05Eu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> (10% mas.)

\*M = Y, La, Gd

Kserożele krzemionkowe poddano następnie procesowi kontrolowanej obróbki termicznej, w wyniku którego otrzymano dwufazowe materiały amorficzno-krystaliczne. W tym celu kserożele umieszczono w piecu muflowym (model FCF 5 5HSP, Czyłok Polska), wewnątrz którego temperatura (rozpoczynając od temperatury pokojowej) była podnoszona o 10°C na minutę, aż do osiągnięcia docelowej temperatury 350°C. Proces wygrzewania odbywał się przez 10 godzin. Po upływie wskazanego czasu otrzymane dwufazowe materiały amorficzno-krystaliczne wystudzono wewnątrz pieca do temperatury pokojowej.

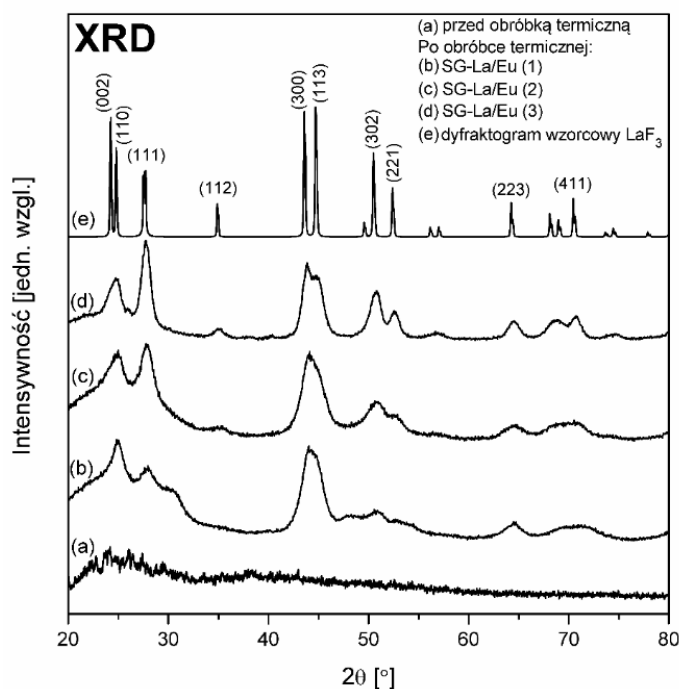
## 4.2. Metodyka badań

Badania termiczne mające na celu oszacowanie zmian masy towarzyszących procesowi obróbki termicznej kserożeli krzemionkowych oraz zidentyfikowanie temperatur odpowiadających przemianom fazowym związanym z krystalizacją faz fluorkowych, przeprowadzono przy użyciu analizy termogravimetrycznej TG oraz skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC. Badania termiczne zostały przeprowadzone przy użyciu termogravimetru SETARAM Labsys, podczas których kserożele były ogrzewane z szybkością 10°C/min. Krzywe TG oraz DSC zostały zarejestrowane w zakresie temperaturowym od 35°C do 500°C. W celu zidentyfikowania zmian strukturalnych zachodzących w obrębie krzemionkowych matryc zol-żelowych podczas przekształcenia wyjściowych zoli w kserożele, a także podczas procesu kontrolowanej obróbki termicznej kserożeli zastosowano spektroskopię osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni IR-ATR. Widma IR-ATR zostały zarejestrowane przy użyciu spektrometru Nicolet iS50 ATR w zakresie liczb falowych od 4000 cm<sup>-1</sup> do 500 cm<sup>-1</sup>. Identyfikacja krystalicznych faz fluorkowych w otrzymanych materiałach dwufazowych odbyła się metodą rentgenowskiej analizy fazowej XRD, którą przeprowadzono z wykorzystaniem dyfraktometru INEL CPS-120, z monochromatyczną wiązką promieniowania CuK<sub>α1</sub> o długości fali  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ . Mikrostruktura otrzymanych dwufazowych materiałów zol-żelowych została zbadana metodą wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej HR-TEM. Strukturę obserwowano przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego JEOL JEM 3010 pracującego przy napięciu 300 kV. Charakterystyka otrzymanych materiałów dwufazowych została poszerzona o badania spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego EDX oraz dyfrakcję elektronową z wybranego obszaru SAED. Właściwości fotoluminescencyjne jonów Eu<sup>3+</sup> zawartych w otrzymanych materiałach zol-żelowych zostały zbadane na podstawie widm ekscytacji, emisji oraz analizy kinetyki zaniku luminescencji z poziomu wzbudzonego <sup>5</sup>D<sub>0</sub> domieszki optycznie aktywnej. Pomiary luminescencyjne zostały przeprowadzone z użyciem spektrofluorymetru FLUOROMAX-4 Horiba Jobin-Yvon.

Widma ekscytacji i emisji zostały zarejestrowane z dokładnością do  $\pm 0,1$  nm, natomiast krzywe zaniku luminescencji z dokładnością do  $\pm 2$   $\mu$ s. Badania strukturalne oraz fotoluminescencyjne zostały przeprowadzone w temperaturze pokojowej.

### 4.3. Wpływ składu jakościowego na efektywność migracji jonów $\text{Eu}^{3+}$ do sieci krystalicznych nanokryształów fluorkowych

Ocena wpływu zmiany składu jakościowego wyjściowych zoli na właściwości strukturalne oraz fotoluminescencyjne otrzymanych materiałów dwufazowych została przeprowadzona na podstawie wyników badań rentgenowskiej analizy fazowej XRD oraz zarejestrowanych widm emisyjnych. Dyfraktogramy rentgenowskie otrzymanych materiałów zol-żelowych o składach SG-La/Eu (1-3) poddanych kontrolowanej obróbce termicznej w temperaturze  $350^\circ\text{C}$  zestawiono na Rys. 48.

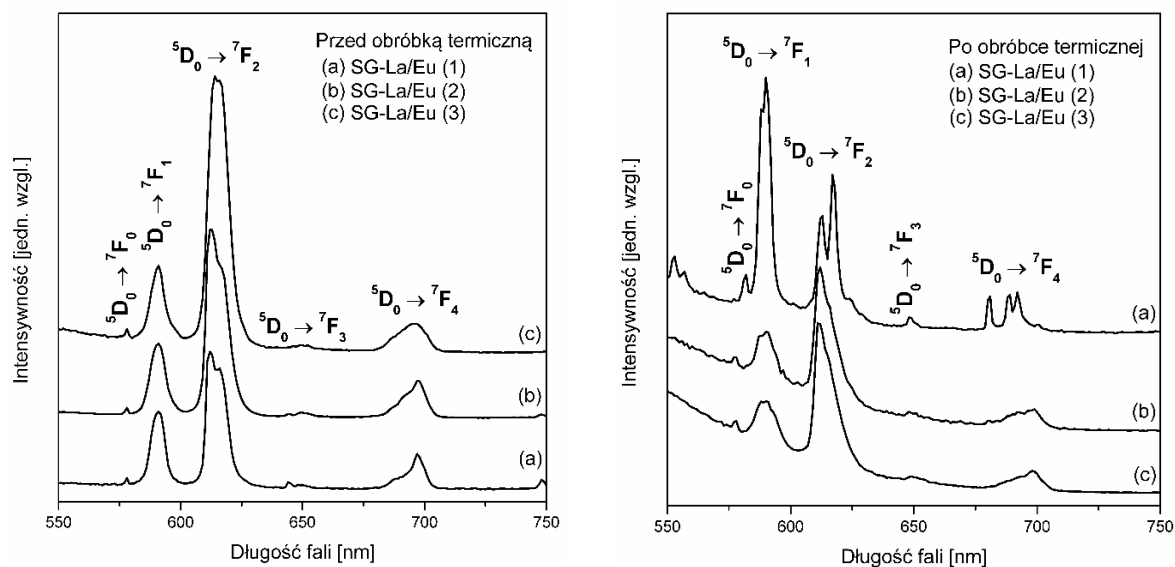


**Rys. 48.** Dyfraktogramy rentgenowskie XRD zarejestrowane dla materiałów zol-żelowych o składach SG-La/Eu (1-3).

Na podstawie przeprowadzonych badań rentgenowskiej analizy fazowej materiałów zol-żelowych poddanych procesowi kontrolowanej obróbki termicznej stwierdzono obecność nanokryształów fluorkowych  $\text{LaF}_3$ . Rozkład termiczny trifluorooctanów oraz krystalizację faz fluorkowych potwierdzono również dla pozostałych materiałów zol-żelowych. Komplementarnie do badań rentgenowskiej analizy fazowej oraz technik

mikroskopowych, cennym narzędziem w zakresie szacowania zmian strukturalnych związanych z częściową krystalizacją ośrodków amorficznych jest analiza profilu luminescencyjnego jonów  $\text{Eu}^{3+}$ . Szereg specyficznych zmian związanych ze spadkiem wartości współczynnika R/O ( $\text{Eu}^{3+}$ ), rozszczepieniem pasm emisyjnych, a także bi-eksponencjalny charakter krzywych zaniku luminescencji pozwala na wnioskowanie o zmianie symetrii oraz energii fononowej lokalnego otoczenia wokół jonów domieszki optycznie aktywnej. Jednak warunkiem niezbędnym do wnioskowania o krystalizacji matrycy amorficznej na podstawie właściwości spektroskopowych jonów  $\text{Eu}^{3+}$  jest częściowe wbudowanie jonów aktywatora w sieci krystaliczne faz fluorkowych. W celu oszacowania efektywności wbudowania optycznie aktywnych jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w sieci krystaliczne otrzymanych nanokryształów fluorkowych, zarejestrowano widma emisyjne zarówno przed, jak i po przeprowadzonym procesie kontrolowanej obróbki cieplnej kserożeli. Widma luminescencyjne materiałów zol-żelowych o składach SG-La/Eu (1-3) przedstawiono odpowiednio na Rys. 49.

Na podstawie analizy widm emisyjnych stwierdzono, że efektywne wbudowanie jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w sieci krystaliczne faz fluorkowych nastąpiło po kontrolowanej obróbce termicznej materiałów o składach SG-La/Eu (1). Dla wskazanych materiałów zol-żelowych zauważono wyraźny wzrost intensywności pasma odpowiadającego przejściu  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  o naturze dipolowo-magnetycznej, co świadczy o wzroście symetrii lokalnego otoczenia wokół jonów  $\text{Eu}^{3+}$ . Wyraźne wbudowanie jonów domieszki optycznie aktywnej w sieci krystaliczne faz fluorkowych zidentyfikowano także dla pozostałych materiałów dwufazowych SG-M/Eu (1) (M = Ca, Sr, Ba, Y, Gd). Wzrostu intensywności pasma związanego z przejściem  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  nie odnotowano natomiast dla dwufazowych materiałów amorficzno-krystalicznych otrzymanych po procesie obróbki termicznej kserożeli o składach SG-La/Eu (2, 3), podobnie jak dla pozostałych materiałów amorficzno-krystalicznych SG-M/Eu (2, 3) (M = Ca, Sr, Ba, Y, Gd). Prawdopodobną przyczyną braku wbudowania się jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w sieci krystaliczne faz fluorkowych w materiałach SG-M/Eu (2, 3) (M = Ca, Sr, Ba, Y, La, Gd) jest utworzenie trwalszego kompleksu jonów  $\text{Eu}^{3+}$  z cząsteczkami N,N-dimetyloformamidu w porównaniu z kompleksem utworzonym z udziałem anionów trifluorooctanowych, powodując w efekcie, że jony  $\text{Eu}^{3+}$  pozostają w amorficznej matrycy zol-żelowej mimo krystalizacji faz fluorkowych [250].



**Rys. 49.** Widma emisyjne materiałów zol-żelowych o składach SG-La/Eu (1-3) przed procesem obróbki termicznej (po lewej) oraz po jego przeprowadzeniu w temp. 350°C przez 10 godz. (po prawej).

Rezultaty przeprowadzonych badań pozwoliły zatem na wyselekcjonowanie tych układów, dla których zidentyfikowano najefektywniejszą migrację trójwartościowych jonów  $\text{Eu}^{3+}$  z zol-żelowych matryc amorficznych do sieci krystalicznych otrzymanych nanokryształów fluorkowych  $\text{MF}_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) oraz  $\text{MF}_3$  ( $\text{M} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$ ). Składy wyjściowych zoli krzemionkowych, z których otrzymano grupę dwufazowych materiałów zol-żelowych spełniających powyższe kryterium zestawiono w Tabeli 18. Charakterystyka ich właściwości termicznych, strukturalnych oraz fotoluminescencyjnych została opisana w kolejnych podrozdziałach i stanowi przedmiot niniejszej rozprawy doktorskiej.

**Tabela 18.** Stosunek molowy poszczególnych komponentów w wyjściowych zolach krzemionkowych.

<b>Układ</b>	<b>Skład wyjściowych zoli (stosunek molowy)</b>
SG-Ca/Eu	1TEOS-4C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH-10H <sub>2</sub> O-0,5CH <sub>3</sub> COOH (90% mas.) 5CF <sub>3</sub> COOH-1Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> -0,05Eu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> (10% mas.)
SG-Sr/Eu	1TEOS-4C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH-10H <sub>2</sub> O-0,5CH <sub>3</sub> COOH (90% mas.) 5CF <sub>3</sub> COOH-1Sr(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> -0,05Eu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> (10% mas.)
SG-Ba/Eu	1TEOS-4C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH-10H <sub>2</sub> O-0,5CH <sub>3</sub> COOH (90% mas.) 5CF <sub>3</sub> COOH-1Ba(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> -0,05Eu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> (10% mas.)
SG-Y/Eu	1TEOS-4C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH-10H <sub>2</sub> O-0,5CH <sub>3</sub> COOH (90% mas.) 5CF <sub>3</sub> COOH-1Y(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> -0,05Eu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> (10% mas.)
SG-La/Eu	1TEOS-4C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH-10H <sub>2</sub> O-0,5CH <sub>3</sub> COOH (90% mas.) 5CF <sub>3</sub> COOH-1La(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> -0,05Eu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> (10% mas.)
SG-Gd/Eu	1TEOS-4C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH-10H <sub>2</sub> O-0,5CH <sub>3</sub> COOH (90% mas.) 5CF <sub>3</sub> COOH-1Gd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> -0,05Eu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> (10% mas.)

#### 4.4. Badania procesu transformacji zoli krzemionkowych w amorficzno-krystaliczne materiały zol-żelowe

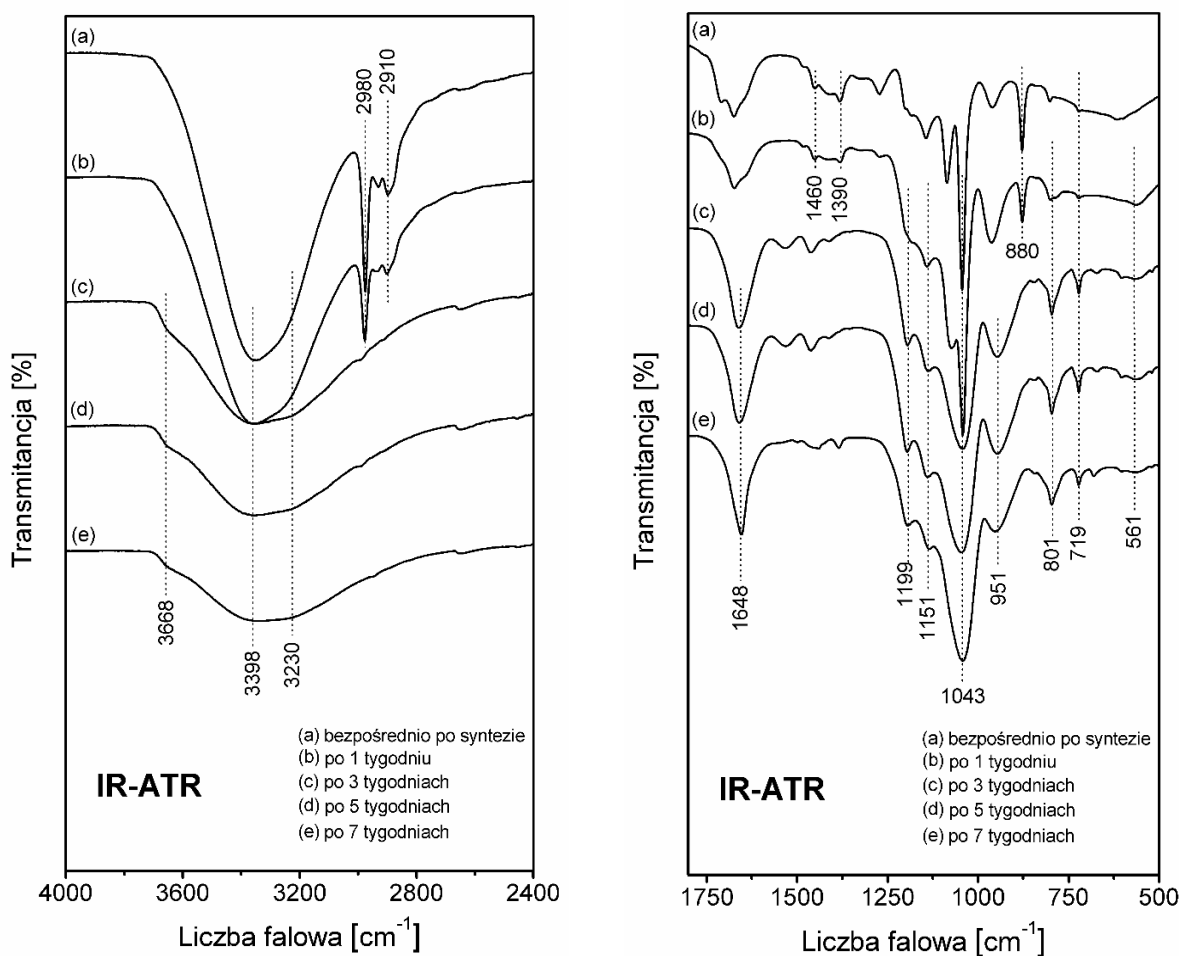
Przekształcenie otrzymanych bezpośrednio po syntezie zoli krzemionkowych w docelowe materiały amorficzno-krystaliczne jest procesem wieloetapowym, któremu towarzyszą znaczące zmiany strukturalne związane nie tylko z procesem krystalizacji, lecz również zachodzące w obrębie kształtującego się szkieletu krzemionkowego matrycy zol-żelowych. W czasie wskazanej transformacji materiałów zol-żelowych przebiegają trzy procesy: pierwszy z nich związany jest z postępującą reakcją polikondensacji, której efektem jest utworzenie przestrzennej sieci krzemionkowej, drugi dotyczy stopniowego odparowania pozostałości lotnych komponentów użytych podczas syntezy, natomiast trzeci odnosi się do rozkładu termicznego trifluorooctanów i krystalizacji faz fluorkowych.

Identyfikacja zmian strukturalnych zachodzących w obrębie matrycy krzemionkowych podczas transformacji ciekłych zoli w kserożele podczas suszenia w temp. 35°C została przeprowadzona w oparciu o badania spektroskopii w podczerwieni IR-ATR w kolejnych interwałach czasowych (Rys. 50). Poszczególne pasma zostały przypisane odpowiednim drganiom na podstawie danych literaturowych [246, 251-263]. W celu poprawienia czytelności przedstawionych danych, widma IR podzielono na dwa zakresy: od 4000  $\text{cm}^{-1}$  do 2400  $\text{cm}^{-1}$  (1 zakres) oraz od 1800  $\text{cm}^{-1}$  do 500  $\text{cm}^{-1}$  (2 zakres). W zakresie liczb falowych od 2400  $\text{cm}^{-1}$  do 1800  $\text{cm}^{-1}$  nie zarejestrowano pasm istotnych z punktu widzenia przeprowadzonych rozważań nad zmianami strukturalnymi badanych matrycy krzemionkowych. Interpretacja zachodzących zmian strukturalnych towarzyszących transformacji matrycy zol-żelowych została uzupełniona o weryfikację ubytków masowych w kolejnych interwałach czasowych (Rys. 51).

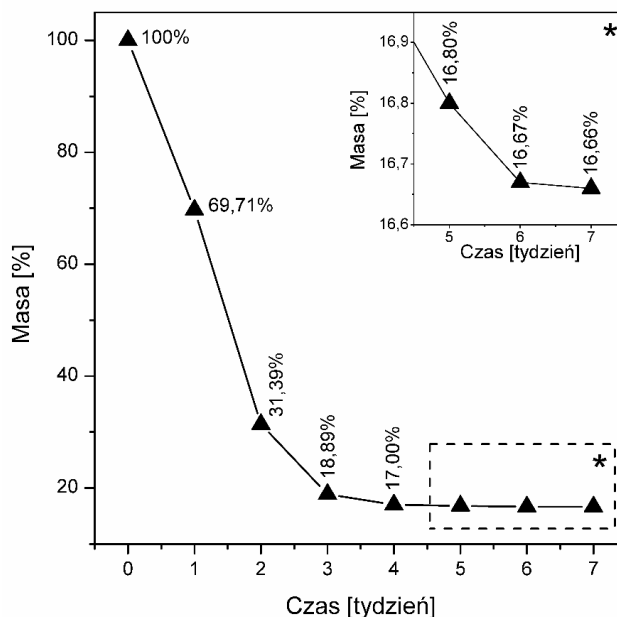
Dla ciekłych zoli krzemionkowych otrzymanych bezpośrednio po syntezie zidentyfikowano obecność licznych grup silanolowych Si-OH, o czym można wnioskować na podstawie intensywnego pasma z maksimum przy liczbie falowej  $\sim 3398 \text{ cm}^{-1}$ . Grupy Si-OH powstały podczas reakcji hydrolizy cząsteczek zastosowanego prekursora krzemionki, tetraetoksylanu. Zarejestrowano również pasmo związane z drganiami Si-O-C ( $1085 \text{ cm}^{-1}$ ), co pozwala wnioskować o niekompletnym przebiegu reakcji hydrolizy tetraetoksylanu we wskazanym etapie. Niemniej jednak stwierdzono



rozpoczęcie przebiegu reakcji polikondensacji z równoległe przebiegającą hydrolizą, o czym świadczą zarejestrowane pasma odpowiadające drganiom mostków siloksanowych Si-O-Si ( $801\text{ cm}^{-1}$ ), a także jednostek  $Q^2$  oraz  $Q^3$  tetraedrów  $[\text{SiO}_4]$  ( $951\text{ cm}^{-1}$ ,  $1043\text{ cm}^{-1}$ ). Ponadto zarejestrowane pasmo przy  $616\text{ cm}^{-1}$  wskazuje na wykształcenie pierścieni siloksanowych już we wczesnych etapach transformacji zol-żelowej. Pasma zarejestrowane przy liczbach falowych  $1199\text{ cm}^{-1}$  oraz  $1151\text{ cm}^{-1}$  przypisano także drganiom C-F występującym w trifluorooctanach metali oraz cząsteczkach wprowadzonego w nadmiarze kwasu trifluorooctowego. Rezultaty przeprowadzonych badań potwierdziły ponadto, iż otrzymane zole krzemionkowe były bogate w wodę oraz komponenty organiczne zastosowane podczas syntezy zol-żel, o czym świadczą intensywne pasma pochodzące od wodorowo związanych grup OH ( $3230\text{ cm}^{-1}$ ), drgań C-H ( $2980\text{ cm}^{-1}$ ,  $2910\text{ cm}^{-1}$ ) oraz drgań C=O grup karboksylowych ( $1712\text{ cm}^{-1}$ ,  $1674\text{ cm}^{-1}$ ,  $1648\text{ cm}^{-1}$ ,  $880\text{ cm}^{-1}$ ).



**Rys. 50.** Widma IR-ATR zarejestrowane w zakresie od  $4000\text{ cm}^{-1}$  do  $2400\text{ cm}^{-1}$  (po lewej) oraz od  $1800\text{ cm}^{-1}$  do  $500\text{ cm}^{-1}$  (po prawej) dla otrzymanych zoli krzemionkowych suszonych w temp.  $35^\circ\text{C}$  w kolejnych interwałach czasowych.



**Rys. 51.** Zidentyfikowane ubytki masowe podczas suszenia zoli krzemionkowych w temp. 35°C w kolejnych interwałach czasowych.

W efekcie suszenia prowadzonego przez siedem kolejnych dni nastąpiło przejście zoli w żele. Wskazanej transformacji towarzyszył zanik pasma przy liczbie falowej  $1085\text{ cm}^{-1}$ , związanego z drganiami Si-O-C oraz spadek intensywności pasm  $3398\text{ cm}^{-1}$  i  $1648\text{ cm}^{-1}$  odpowiadających drganiom grup silanolowych Si-OH. Jednocześnie zaobserwowano wzrost intensywności pasm przy  $951\text{ cm}^{-1}$  oraz  $1043\text{ cm}^{-1}$ , które przypisano drganiom jednostek  $Q^2$  oraz  $Q^3$  tetraedrów  $[\text{SiO}_4]$ . Ponadto zidentyfikowano również wykształcenie czterocłonowych pierścieni siloksanowych, na których obecność wskazuje pasmo zarejestrowane przy liczbie falowej  $561\text{ cm}^{-1}$ . Przedstawione zatem zmiany w profilach zarejestrowanych widm w podczerwieni wyraźnie wskazują na postępującą na tym etapie rozbudowę sieci krzemionkowej. Co również istotne, przejściu zol-żel towarzyszyło znaczące odparowanie lotnych komponentów, które zidentyfikowano w oparciu o redukcję intensywności pasm odpowiadających wodorowo związanym grupom OH ( $3230\text{ cm}^{-1}$ ), drganiom C-H ( $2980\text{ cm}^{-1}$ ,  $2910\text{ cm}^{-1}$ ,  $1460\text{ cm}^{-1}$ ,  $1390\text{ cm}^{-1}$ ) oraz C=O ( $1712\text{ cm}^{-1}$ ,  $1674\text{ cm}^{-1}$ ,  $1648\text{ cm}^{-1}$ ,  $880\text{ cm}^{-1}$ ). Powyższa obserwacja została potwierdzona odnotowanym radykalnym spadkiem masy utworzonych żeli krzemionkowych, których masa stanowiła 69,71% masy wyjściowych zoli. W czasie suszenia prowadzonego przez okres dwóch tygodni odnotowano kolejny znaczący spadek

masy w głównej mierze uwarunkowany odparowaniem znacznych ilości wody oraz lotnych związków organicznych. Ustalono, iż masa badanych żeli stanowiła wówczas 31,39% masy wyjściowych zoli krzemionkowych.

W efekcie kontynuacji procesu suszenia przez okres trzech tygodni zaobserwowano zintensyfikowany postęp rozbudowy sieci krzemionkowej badanych materiałów zol-żelowych. Zidentyfikowano wówczas znaczny spadek intensywności pasma odpowiadającego drganiom wodorowo związanych grup silanolowych Si-OH ( $3398\text{ cm}^{-1}$ ), czemu towarzyszyło pojawienie się słabego pasma przy liczbie falowej  $\sim 3668\text{ cm}^{-1}$ , związanego z drganiami wicynalnych lub geminalnych grup Si-OH. Odnotowano również dalszy spadek intensywności pasm przy  $1043\text{ cm}^{-1}$  (jednostki  $Q^3$  tetraedrów  $[\text{SiO}_4]$ ) i  $951\text{ cm}^{-1}$  (jednostki  $Q^2$  tetraedrów  $[\text{SiO}_4]$ ), przy jednoczesnym wzroście intensywności pasma zarejestrowanego przy  $1151\text{ cm}^{-1}$ , co wskazuje na transformację jednostek strukturalnych  $Q^n$  ( $n = 2, 3$ ) tetraedrów  $[\text{SiO}_4]$  o mniejszej liczbie mostkujących atomów tlenu w jednostki  $Q^4$ , cechujące się obecnością czterech mostkujących atomów tlenu. Taki kierunek przemian oznacza, iż w badanych matrycach zol-żelowych znaczna część tetraedrów  $[\text{SiO}_4]$  jest zaangażowana w tworzenie struktury trójwymiarowej. Powyższe wnioski dotyczące rozbudowy sieci krzemionkowej mogą być poparte wzrostem intensywności pasma  $1199\text{ cm}^{-1}$ , co wskazuje na postępujące kształtowanie w niej mostków siloksanowych Si-O-Si. O kontynuacji rozbudowy matrycy krzemionkowej świadczy również wzrost intensywności pasm zarejestrowanych przy liczbach falowych  $801\text{ cm}^{-1}$  (drgania mostków siloksanowych Si-O-Si) oraz  $719\text{ cm}^{-1}$  (drgania Si-O). Ponadto po upływie trzech tygodni od przeprowadzenia syntezy zol-żel zarejestrowano słabe pasmo przy liczbie falowej  $680\text{ cm}^{-1}$ , którego obecność wskazuje na utworzenie nielicznych wakansów tlenowych podczas postępującego kształtowania przestrzennej sieci krzemionkowej. Powyższe zmiany profilu widm w podczerwieni wyraźnie świadczą zatem o dynamicznym charakterze otrzymanych żeli. Wzrost intensywności pasm przy  $1199\text{ cm}^{-1}$  oraz  $1151\text{ cm}^{-1}$ , które przypisano również drganiom C-F, mógł być również spowodowany rosnącym stężeniem trifluoroocetanów metali wskutek zagęszczania matryc zol-żelowych. W analogiczny sposób można podjąć próbę wytłumaczenia wzrostu intensywności pasma przy liczbie falowej  $1648\text{ cm}^{-1}$ , gdzie zagęszczenie badanych matryc krzemionkowych mogło spowodować wzrost ilości grup silanolowych Si-OH. Po upływie trzech tygodni suszenia w temperaturze  $35^\circ\text{C}$  zaobserwowano zanik pasm związanych z drganiami C-H w cząsteczkach lotnych związków organicznych ( $2980\text{ cm}^{-1}$ ,  $2910\text{ cm}^{-1}$ ,  $1460\text{ cm}^{-1}$ ,

1390  $\text{cm}^{-1}$ ) oraz grup C=O (880  $\text{cm}^{-1}$ ). Nie można stwierdzić jednak całkowitego zaniku pasm odpowiadających drganiom C-H (2980  $\text{cm}^{-1}$ , 2910  $\text{cm}^{-1}$ ), które ze względu na niewielką intensywność prawdopodobnie zostały zasłonięte przez nadal intensywne pasmo charakterystyczne dla wodorowo związanych grup OH (~3230  $\text{cm}^{-1}$ ). Zaobserwowano, że intensywność wskazanego pasma odpowiadającego drganiom grup OH zmniejszała się stopniowo podczas całego procesu suszenia. Powyższym przemianom towarzyszyła sukcesywna stabilizacja masy badanych materiałów zol-żelowych (18,89% masy wyjściowych zoli po suszeniu prowadzonym przez trzy tygodnie do 16,66% masy po suszeniu prowadzonym przez siedem tygodni). Brak znaczących zmian w ubytku masy badanych matryc zol-żelowych odnotowano po upływie siedmiu tygodni, czemu również towarzyszył brak zmian w profilu zarejestrowanych widm w podczerwieni. Pasma IR zarejestrowane dla otrzymanych materiałów krzemionkowych zestawiono w Tabeli 19.

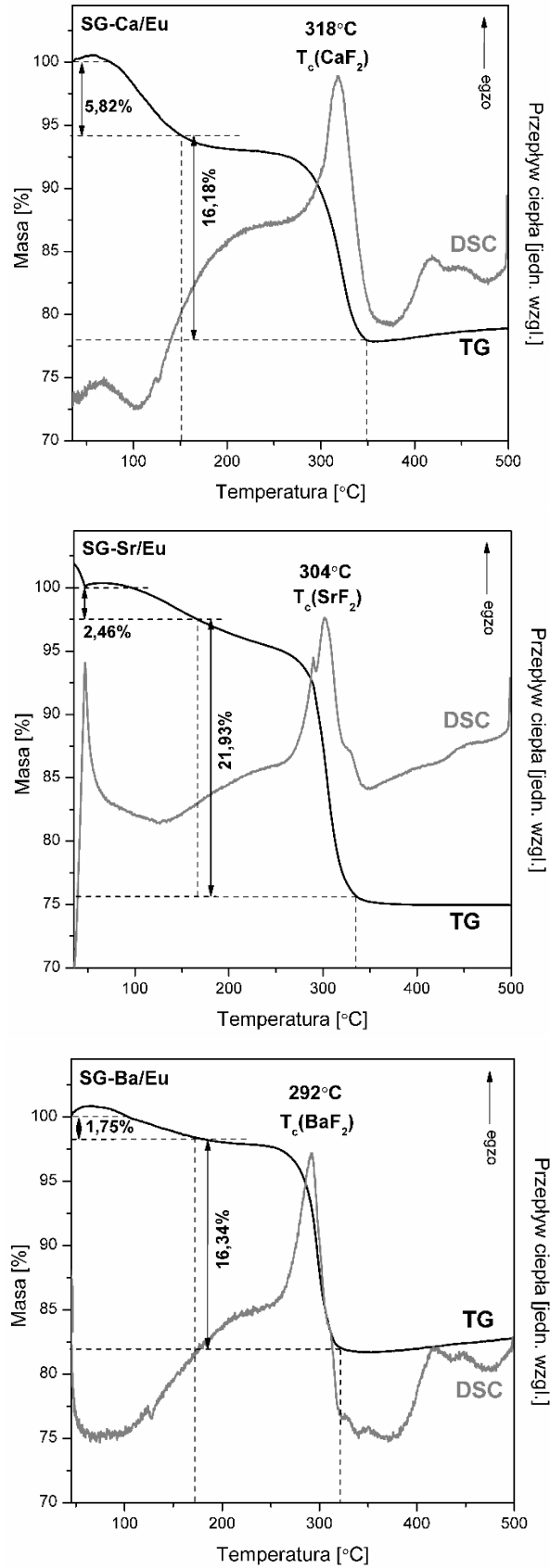
**Tabela 19.** Identyfikacja zarejestrowanych pasm IR dla badanych materiałów zol-żelowych przed procesem obróbki termicznej [246, 251-263].

Pasma IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Rodzaj drgań
3668	wicynalne lub geminalne grupy Si-OH
3398	wodorowo związane grupy Si-OH
3230	wodorowo związane grupy OH
1712, 1674	grupy C=O
1648	grupy C=O, grupy Si-OH, grupy OH (pochodzące od zaadsorbowanych cząsteczek wody)
2980, 2910, 1460, 1390	wiązania C-H
1199	wiązania C-F, mostki siloksanowe Si-O-Si
1151	wiązania C-F, jednostki $Q^4$ w tetraedrach $[\text{SiO}_4]^*$
1085	grupy Si-O-C
1043	jednostki $Q^3$ w tetraedrach $[\text{SiO}_4]^*$
951	jednostki $Q^2$ w tetraedrach $[\text{SiO}_4]^*$
880	grupy C=O
801	mostki siloksanowe Si-O-Si
719	wiązania Si-O
680	wiązania Si-Si (efekt obecności wakansów tlenowych)
616	sześcioczłonowe pierścienie siloksanowe
561	czteroczłonowe pierścienie siloksanowe

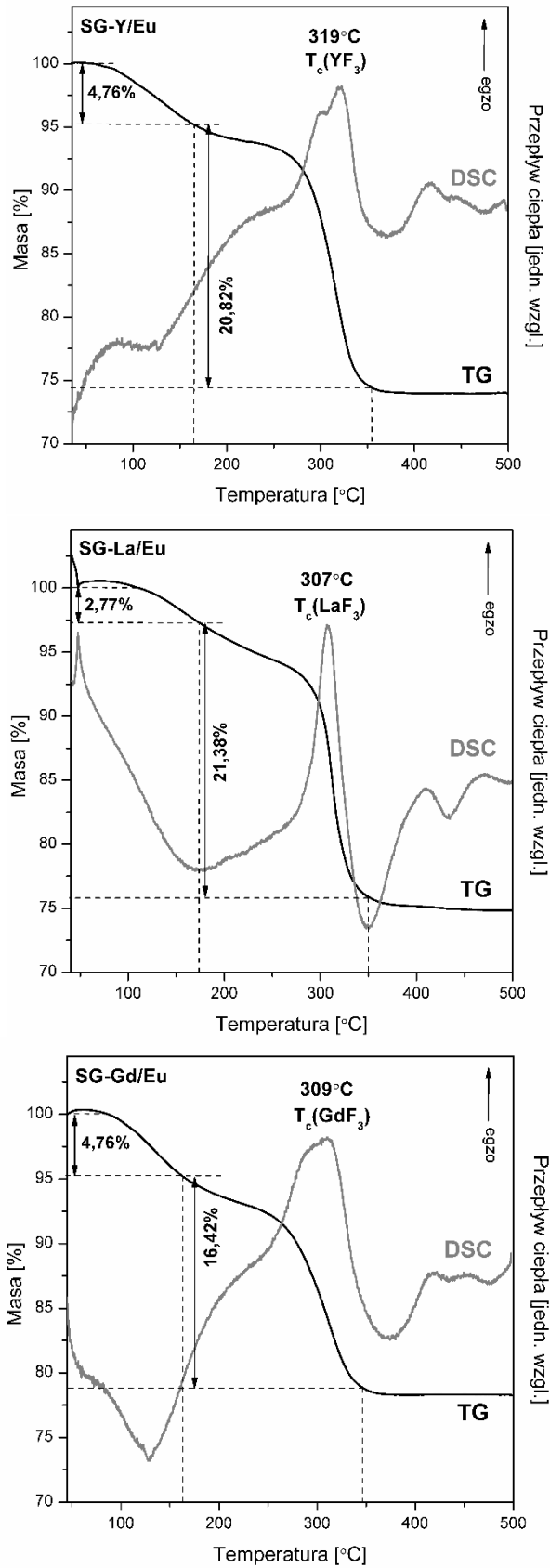
\* Jednostki  $Q^n$  odpowiadają  $[\text{Si}(\text{O}_{1/2})_n\text{O}_{4-n}]^{-(4-n)}$ , gdzie  $\text{O}_{1/2}$  oznacza atom tlenu związany z dwoma atomami Si w mostkach siloksanowych Si-O-Si, natomiast O oznacza niezwiązany atom tlenu NBO (ang. *non-bridging oxygen*).

Nanokryształy fluorkowe w otrzymanych kserożelach krzemionkowych zostały uzyskane podczas procesu kontrolowanej obróbki termicznej, wskutek którego nastąpił rozkład termiczny trifluorooctanów. Ustalenie optymalnych warunków obróbki cieplnej odbyło się na podstawie analizy ich właściwości termicznych. W celu wyznaczenia temperatur krystalizacji poszczególnych faz fluorkowych oraz oszacowania zmian masy towarzyszących procesowi obróbki termicznej przeprowadzono badania metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC oraz analizy termogravimetrycznej TG. Krzywe TG oraz DSC badanych materiałów zol-żelowych zostały przedstawione na Rys. 52 oraz Rys. 53.

Interpretacja zarejestrowanych krzywych TG pozwoliła stwierdzić, iż degradacja termiczna kserożeli odbyła się w dwóch etapach. Względnie mały spadek masy kserożeli podczas pierwszego ze wskazanych etapów związany był z odparowaniem pozostałości wody, alkoholu etylowego, kwasu octowego, a także nadmiaru wprowadzonego kwasu trifluorooctowego. Podczas pierwszego etapu degradacji termicznej zarejestrowano ubytki masowe wahające się między 1,75% oraz 5,82%. Drugi z etapów degradacji termicznej związany był natomiast z rozkładem termicznym trifluorooctanów oraz docelową krystalizacją faz fluorkowych, co potwierdzają dane przedstawione w literaturze [261-268]. Wskazanej przemianie fazowej towarzyszyło pojawienie się na zarejestrowanych krzywych DSC pików egzotermicznych, których maksima wahają się w granicach od 292°C (dla próbki SG-Ba/Eu) do 319°C (dla próbki SG-Y/Eu). Zaobserwowano, że rozkład termiczny trifluorooctanów wiąże się ze znacznym spadkiem masy zidentyfikowanym między 16,18%, a 21,93%. Szczegółowe parametry związane z przeprowadzoną charakterystyką termiczną poszczególnych materiałów zol-żelowych zostały zestawione w Tabeli 20.



**Rys. 52.** Krzywe TG oraz DSC zarejestrowane dla materiałów zol-żelowych SG-Ca/Eu, SG-Sr/Eu oraz SG-Ba/Eu.



**Rys. 53.** Krzywe TG oraz DSC zarejestrowane dla materiałów zol-żelowych SG-Y/Eu, SG-La/Eu oraz SG-Gd/Eu.

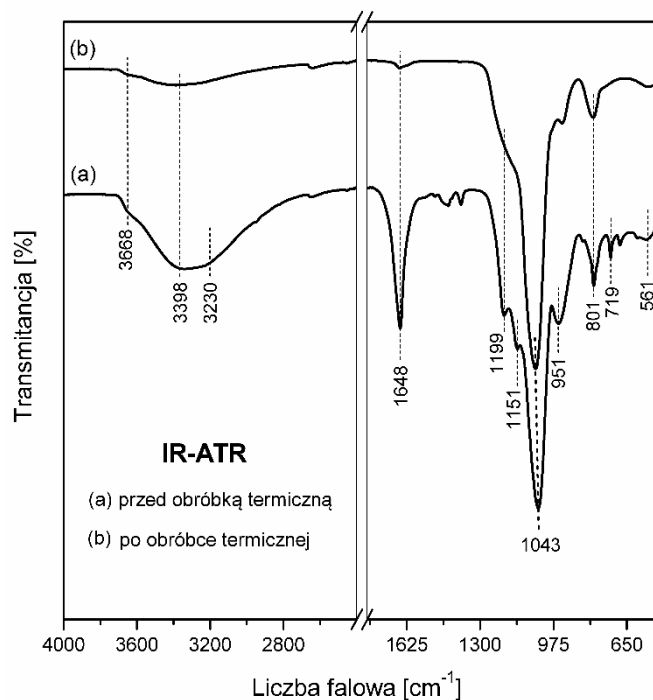
**Tabela 20.** Zidentyfikowane ubytki masowe podczas kolejnych etapów degradacji termicznej oraz temperatury rozkładu termicznego trifluoroocetanów.

Próbka	Zakres temperaturowy [°C]	Ubytek masy [%]	Temp. rozkładu termicznego trifluoroocetanów [°C]
SG-Ca/Eu	35 - 151	5,82	318
	151 - 348	16,18	
SG-Sr/Eu	35 - 167	2,46	304
	167 - 335	21,93	
SG-Ba/Eu	35 - 172	1,75	292
	172 - 321	16,34	
SG-Y/Eu	35 - 165	4,76	319
	165 - 354	20,82	
SG-La/Eu	35 - 174	2,77	307
	174 - 350	21,38	
SG-Gd/Eu	35 - 163	4,76	309
	163 - 347	16,42	

W oparciu o zarejestrowane krzywe TG ustalono, że badane materiały zol-żelowe cechują się dobrą stabilnością termiczną w temperaturach bliskich 350°C, a dalszy wzrost temperatury nie wywołał znaczących zmian masy. Mając jednocześnie na uwadze efektywną krystalizację faz fluorkowych MF<sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Ba) oraz MF<sub>3</sub> (M = Y, La, Gd) w skali nanometrycznej ustalono temperaturę procesu kontrolowanej obróbki cieplnej kserożeli na poziomie 350°C.

W celu zweryfikowania zmian strukturalnych zachodzących w matrycy krzemionkowej podczas procesu kontrolowanej obróbki termicznej, na Rys. 54 przedstawiono porównanie widm IR-ATR zarejestrowanych przed oraz po obróbce cieplnej. Widma zarejestrowane dla materiałów zol-żelowych po obróbce termicznej dowodzą usunięcia z porów sieci krzemionkowej pozostałości wody oraz komponentów organicznych, czemu towarzyszy zanik lub znaczne zmniejszenie intensywności odpowiednich pasm (3230 cm<sup>-1</sup>, 1648 cm<sup>-1</sup>, 1460 cm<sup>-1</sup>, 1390 cm<sup>-1</sup>). Przeprowadzonemu procesowi wygrzewania kserożeli towarzyszy także znaczny spadek intensywności szerokiego pasma rejestrowanego powyżej 3000 cm<sup>-1</sup> związanego z drganiem grup silanowych Si-OH. Zarejestrowany spadek intensywności wskazuje na postępującą reakcję polikondensacji matryc krzemionkowych podczas obróbki termicznej.

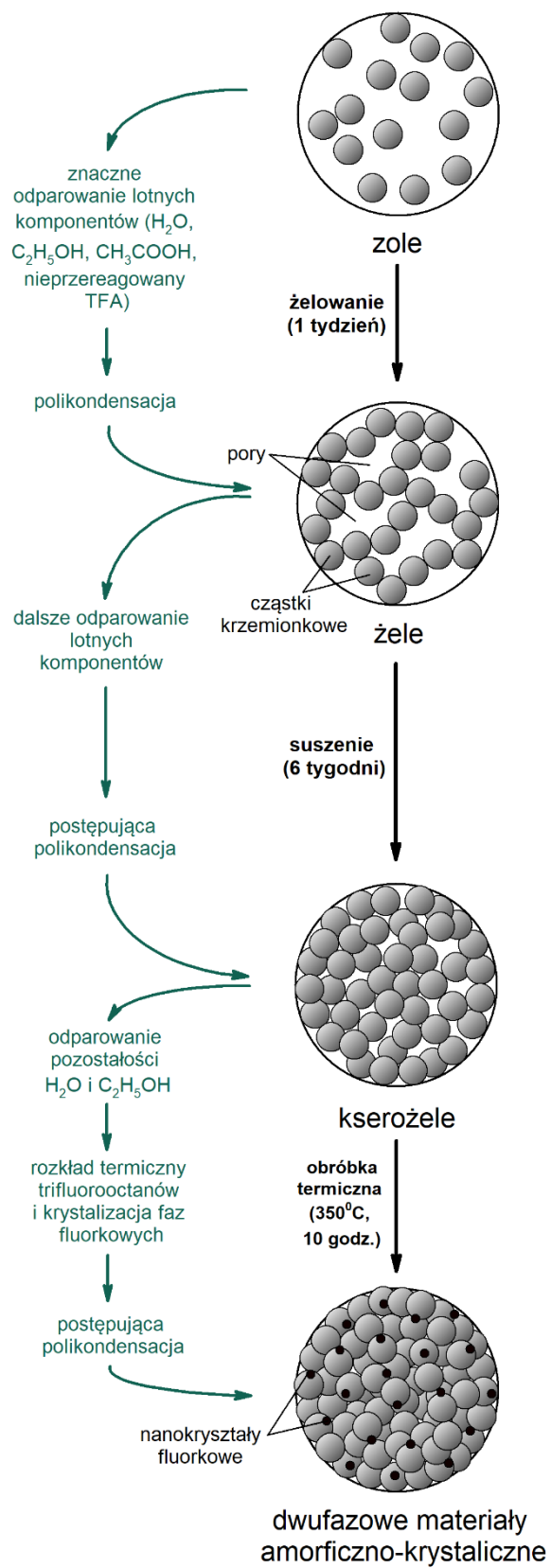




**Rys. 54.** Widma IR-ATR zarejestrowane dla badanych materiałów zol-żelowych przed oraz po procesie kontrolowanej obróbki cieplnej przeprowadzonej w temp. 350°C przez 10 godzin.

Postęp reakcji polikondensacji może zostać również potwierdzony radykalnym spadkiem intensywności pasma przy 1648  $\text{cm}^{-1}$ . Stwierdzono także, że otrzymane dwufazowe materiały amorficzno-krystaliczne wciąż absorbują promieniowanie podczerwone przy 1194  $\text{cm}^{-1}$  (drżania Si-O-Si) oraz 1151  $\text{cm}^{-1}$  (drżania jednostek  $\text{Q}^4$  w tetraedrach  $[\text{SiO}_4]$ ). Zidentyfikowano również obecność pasm w podczerwieni odpowiadających drżaniom jednostek  $\text{Q}^2$  oraz  $\text{Q}^3$  w tetraedrach  $[\text{SiO}_4]$ . Zaobserwowano iż pasmo, którego maksimum zostało zarejestrowane przy 1043  $\text{cm}^{-1}$  (przed obróbką termiczną), uległo przesunięciu do 1053  $\text{cm}^{-1}$  (po obróbce cieplnej), co również może stanowić przejaw zagęszczenia zol-żelowych matryc krzemionkowych [269].

Na podstawie przeprowadzonych badań spektroskopii w podczerwieni IR-ATR oraz w oparciu o analizę termiczną TG i DSC otrzymanych materiałów zol-żelowych, na Rys. 55 przedstawiono schemat ilustrujący przemiany towarzyszące kolejnym etapom transformacji zol-żel.



**Rys. 55.** Schemat ilustrujący kolejne etapy przekształcenia wyjściowych zoli krzemionkowych w docelowe dwufazowe materiały amorficzno-krystaliczne.

## 4.5. Detekcja nanokryształów fluorkowych w dwufazowych materiałach zol-żelowych

Potwierdzenie krystalizacji faz fluorkowych typu  $\text{MF}_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) oraz  $\text{MF}_3$  ( $M = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$ ) w otrzymanych materiałach zol-żelowych po obróbce termicznej w temperaturze  $350^\circ\text{C}$  przez 10 godzin odbyło się przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej, a także metod mikroskopowych oraz spektroskopowych. Identyfikacja jakościowa poszczególnych faz fluorkowych została przeprowadzona w oparciu o badania rentgenowskiej analizy fazowej XRD, a średnie wielkości uzyskanych kryształitów fluorkowych zostały oszacowane metodą Scherrera. Obrazowanie uzyskanych wytrąceń nanokrystalicznych w obrębie krzemionkowych matryc zol-żelowych odbyło się przy użyciu wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej HR-TEM. Powyższe badania zostały uzupełnione o dyfrakcję elektronową z wybranego obszaru SAED, a także analizę składu pierwiastkowego przy użyciu spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego EDS. W celu oszacowania zmian strukturalnych zachodzących podczas przeprowadzonej obróbki cieplnej wykorzystano również unikalne właściwości spektroskopowe optycznie aktywnych jonów  $\text{Eu}^{3+}$ , wynikające z natury ich wewnątrz-konfiguracyjnych przejść elektronowych typu  $4f^6-4f^6$ , którymi domieszkowano badane materiały zol-żelowe. Powyższe metody badań pozwalają na przeprowadzenie pełnej charakterystyki otrzymanych dwufazowych materiałów amorficzno-krystalicznych, ze szczególnym uwzględnieniem krystalizacji faz fluorkowych w skali nanometrycznej podczas procesu kontrolowanej obróbki cieplnej kserożeli.

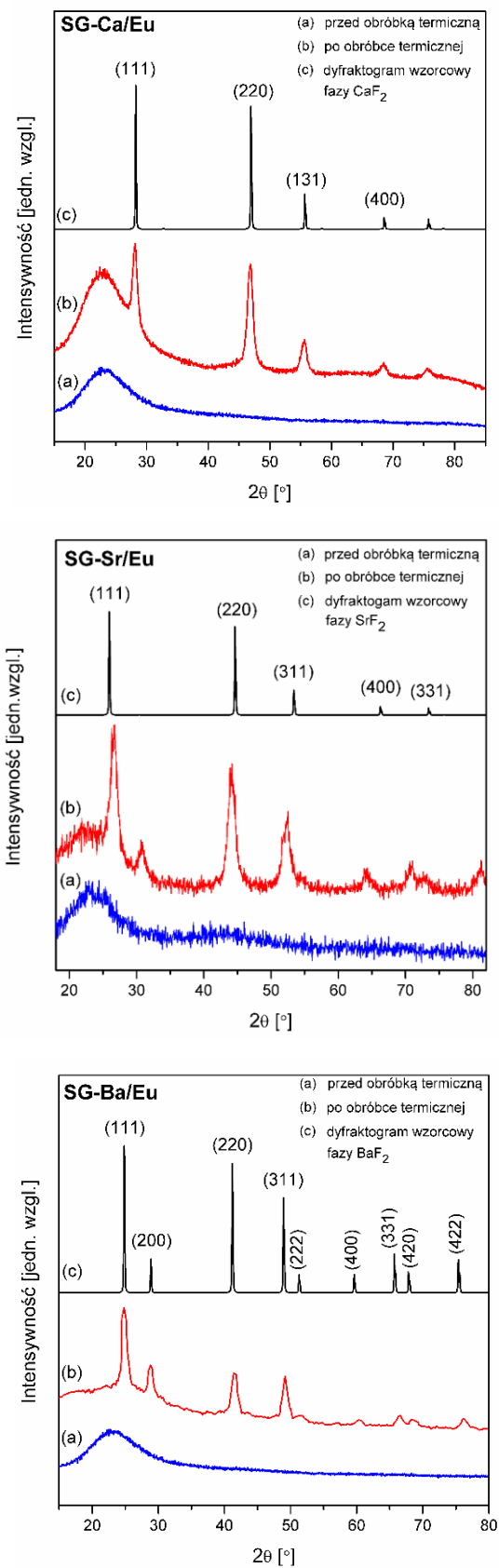
#### 4.5.1. Nanokryształy fluorkowe typu MF<sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Ba)

##### 4.5.1.1. Rentgenowska analiza fazowa XRD oraz mikroskopia HR-TEM

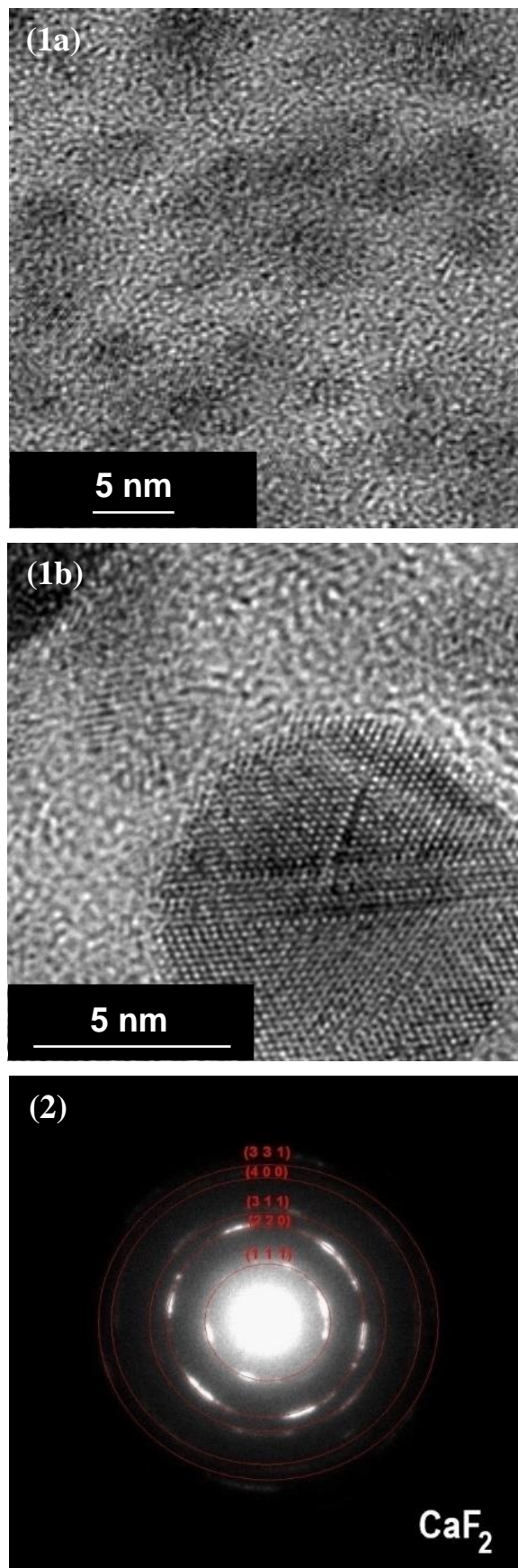
Identyfikację zmian strukturalnych towarzyszących przeprowadzonemu procesowi obróbki termicznej rozpoczęto od badań rentgenowskiej analizy fazowej XRD. Na dyfraktogramach rentgenowskich zarejestrowanych dla kserożeli krzemionkowych przed poddaniem ich procesowi obróbki termicznej widoczne jest szerokie pasmo związane z uporządkowaniem bliskiego zasięgu w badanych matrycach zol-żelowych, czemu towarzyszył brak charakterystycznych wąskich linii dyfrakcyjnych. Interpretacja powyższych obserwacji pozwoliła na jednoznaczne wnioskowanie o amorficznym charakterze kserożeli krzemionkowych. Wskutek przeprowadzonego procesu kontrolowanej obróbki cieplnej na zarejestrowanych dyfraktogramach stwierdzono obecność wyraźnych wąskich linii dyfrakcyjnych, natomiast na podstawie ich położenia kąтового zidentyfikowano obecność faz fluorkowych. Wówczas dla materiału zol-żelowego o składzie SG-Ca/Eu stwierdzono obecność fazy CaF<sub>2</sub> na podstawie kartoteki ICDD PDF-2 nr 65-0535, dla materiału o składzie SG-Sr/Eu zidentyfikowano obecność fazy SrF<sub>2</sub> na podstawie kartoteki ICDD PDF-2 06-0262, natomiast dla materiału zol-żelowego o składzie SG-Ba/Eu potwierdzono obecność fazy BaF<sub>2</sub> na podstawie kartoteki ICDD PDF-2 nr 88-2466 (Rys. 56). Wszystkie ze wskazanych faz fluorkowych wykryły w grupie przestrzennej *Fm3m* układu rombowego. Poszerzenie profilu poszczególnych linii dyfrakcyjnych wskazuje na utworzenie kryształitów w skali nanometrycznej. Średnie wielkości uzyskanych kryształów CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> oraz BaF<sub>2</sub> zostały zestawione w Tabeli 21.

**Tabela 21.** Średnie wielkości nanokryształów CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> oraz BaF<sub>2</sub> w otrzymanych materiałach zol-żelowych.

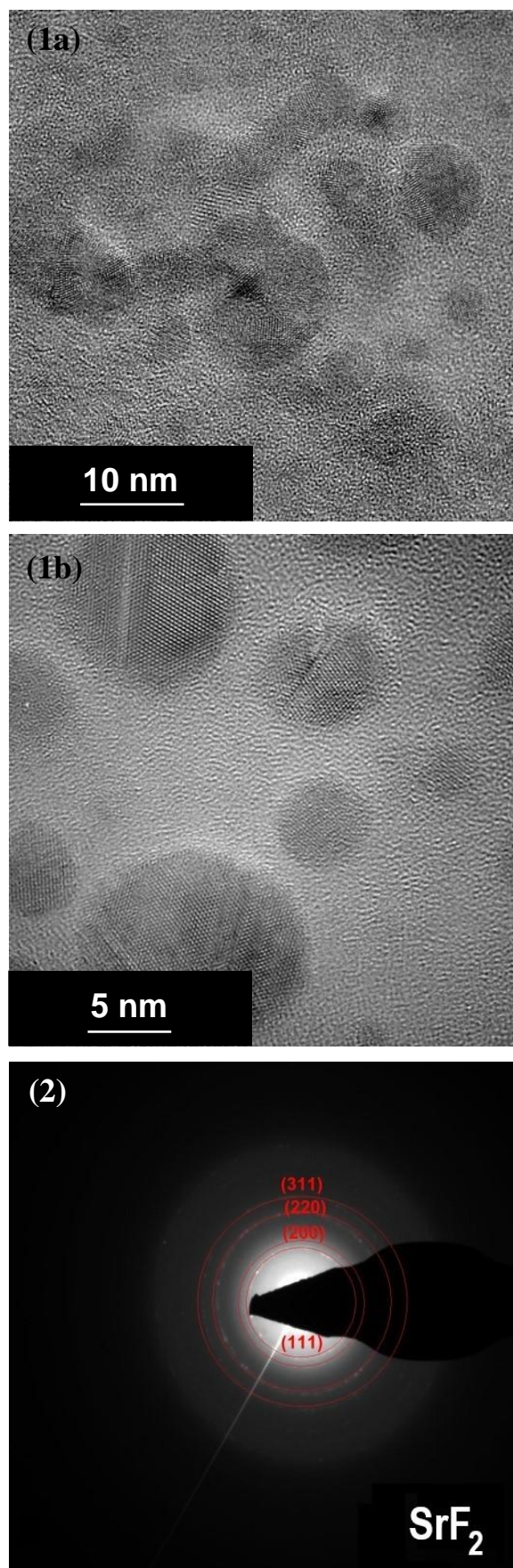
Układ	Faza krystaliczna	Średnia wielkość kryształitów [nm]
SG-Ca/Eu	CaF <sub>2</sub>	8,8
SG-Sr/Eu	SrF <sub>2</sub>	11,4
SG-Ba/Eu	BaF <sub>2</sub>	10,8



**Rys. 56.** Dyfraktogramy rentgenowskie XRD otrzymanych materiałów zol-żelowych o składach SG-Ca/Eu, SG-Sr/Eu, SG-Ba/Eu.

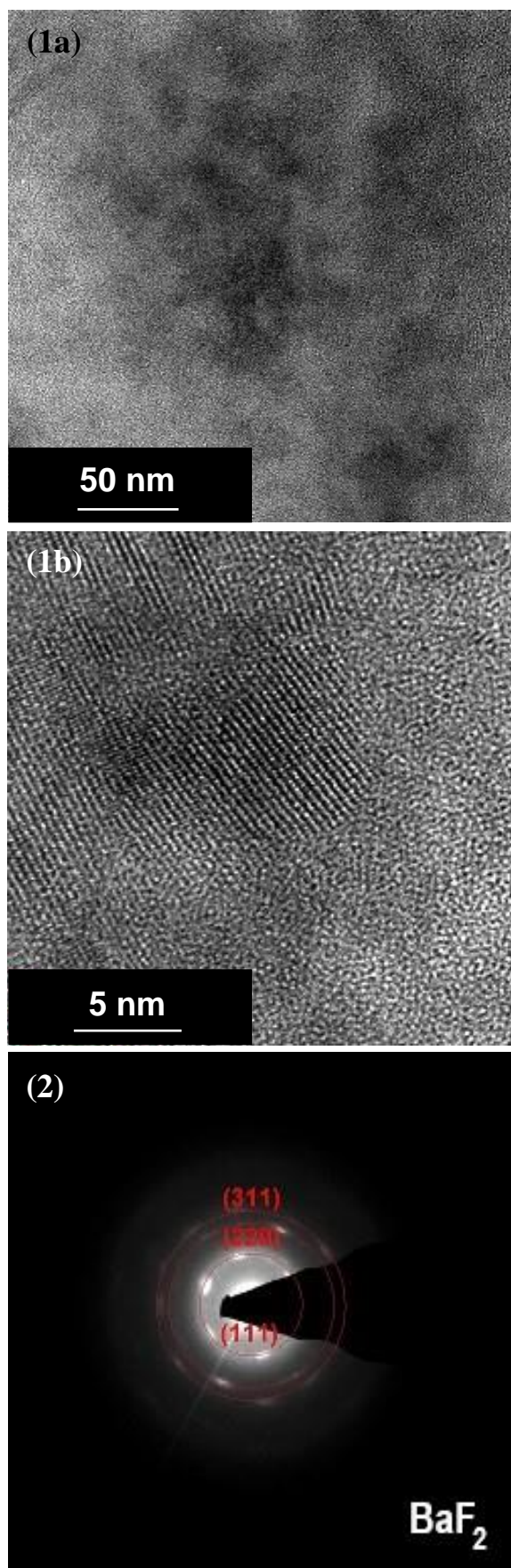


**Rys. 57.** Zdjęcia wysokorozdzielcze HR-TEM (1a, 1b) oraz obraz dyfrakcyjny SAED (2) nanokryształów  $\text{CaF}_2$  otrzymanych w materiale zol-żelowym o składzie SG-Ca/Eu.



**Rys. 58.** Zdjęcia wysokorozdzielcze HR-TEM (1a, 1b) oraz obraz dyfrakcyjny SAED (2) nanokryształów SrF<sub>2</sub> otrzymanych w materiale zol-żelowym o składzie SG-Sr/Eu.





**Rys. 59.** Zdjęcia wysokorozdzielcze HR-TEM (1a, 1b) oraz obraz dyfrakcyjny SAED (2) nanokryształów BaF<sub>2</sub> otrzymanych w materiale zol-żelowym o składzie SG-Ba/Eu.



Wysokorozdzielcze zdjęcia mikroskopowe HR-TEM obrazujące nanokryształy  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  oraz  $\text{BaF}_2$  rozproszone w otrzymanych materiałach zol-żelowych zostały przedstawione na Rys. 57-59. Obserwacja kryształów w skali nanometrycznej została przeprowadzona przy zastosowaniu kontrastu dyfrakcyjnego z wykorzystaniem techniki jasnego pola. Zdjęcia mikroskopowe materiału o składzie SG-Ca/Eu ujawniły obecność jednorodnie rozproszonych w matrycy zol-żelowej nanokryształów  $\text{CaF}_2$  o kształcie sferycznym (Rys. 57). Kształtem sferycznym cechują się także nanokryształy  $\text{SrF}_2$  otrzymane w czasie procesu kontrolowanej obróbki termicznej materiału o składzie SG-Sr/Eu, jednak ich dystrybucja w obrębie amorficznej matrycy zol-żelowej nie jest już tak jednorodna, jak zaobserwowano dla nanokryształów  $\text{CaF}_2$  w materiale SG-Ca/Eu. W przeciwieństwie do otrzymanych nanokryształów  $\text{CaF}_2$ , krystality  $\text{SrF}_2$  wykazują tendencję do skupiania się w określonych obszarach matrycy zol-żelowej (Rys. 58). Na podstawie obrazu mikroskopowego dwufazowego materiału zol-żelowego o składzie SG-Ba/Eu wyciągnięto wniosek o utworzeniu aglomeratów przez otrzymane nanokryształy  $\text{BaF}_2$  (Rys. 59). Prawdopodobną przyczyną widocznej tendencji do tworzenia aglomeratów są defekty sieci krystalicznej, będące efektem kompensacji ładunku elektrostatycznego podczas podstawiania w macierzystych sieciach krystalicznych faz  $\text{MF}_2$  kationów  $\text{M}^{2+}$  trójwartościowymi jonami  $\text{Eu}^{3+}$ . Zaobserwowano, że znaczącą rolę w tym aspekcie odgrywa różnica promieni jonowych dwuwartościowych kationów metali  $\text{M}^{2+}$  ( $\text{Ca}^{2+}$ : 1,00 Å,  $\text{Sr}^{2+}$ : 1,18 Å,  $\text{Ba}^{2+}$ : 1,35 Å) oraz jonów  $\text{Eu}^{3+}$  (1,07 Å). Na podstawie powyższych obserwacji stwierdzono, że wzrost różnicy promieni jonowych  $\text{Eu}^{3+}$  oraz  $\text{M}^{2+}$  prawdopodobnie sprzyja powstawaniu większej ilości defektów sieci krystalicznej, zwiększając tym samym tendencję do tworzenia aglomeratów.

Oszacowane na podstawie zdjęć mikroskopowych wielkości nanokryształów  $\text{CaF}_2$  oraz  $\text{SrF}_2$  są zgodne z danymi uzyskanymi metodą Scherrera. Utworzenie aglomeratów przez nanokryształy  $\text{BaF}_2$  w matrycy zol-żelowej o składzie SG-Ba/Eu uniemożliwiło oszacowanie wielkości pojedynczych krystalitów, stąd brak możliwości porównania ze średnią wielkością nanokryształów  $\text{BaF}_2$  uzyskaną w oparciu o zarejestrowany dyfraktogram rentgenowski XRD.

Porównywalne wielkości nanokryształów fluorkowych typu  $\text{MF}_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) zostały otrzymane również przez inne grupy badawcze podczas obróbki termicznej szkieł opisanych w literaturze. Obecność nanokryształów  $\text{CaF}_2$  o średniej wielkości bliskiej 10 nm zidentyfikowano w materiale szklano-ceramicznym otrzymanym w czasie obróbki

termicznej szkła o składzie  $(45\text{SiO}_2-25\text{CaF}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{CaO}):4\%\text{EuF}_3$  (% mol) w temperaturze  $700^\circ\text{C}$  [218]. Utworzenie porównywalnej wielkości nanokryształów  $\text{SrF}_2$  odnotowano dla materiału szklano-ceramicznego otrzymanego na drodze obróbki termicznej szkła o składzie  $50\text{SiO}_2-20\text{ZnF}_2-16\text{SrF}_2-10\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{EuF}_3$  (% mol) w temp.  $660^\circ\text{C}$  (średnica nanokryształów  $\text{SrF}_2$ : 11 nm) [218], jak również dla materiału typu szkło-ceramika uzyskanego podczas kontrolowanej obróbki cieplnej szkła o składzie  $50\text{SiO}_2-22\text{Al}_2\text{O}_3-20\text{SrF}_2-6\text{NaF}-2\text{EuF}_3$  (% mol) w temp.  $590^\circ\text{C}$  (średnica nanokryształów  $\text{SrF}_2$ : 9 nm) [221]. Obecność krystalitów  $\text{BaF}_2$  o wielkości około 10 nm zidentyfikowano w materiałach typu szkło-ceramika uzyskanych po wygrzewaniu szkła o składzie  $68\text{SiO}_2-15\text{BaF}_2-13\text{K}_2\text{CO}_3-2,75\text{La}_2\text{O}_3-1\text{Sb}_2\text{O}_3-0,25\text{Eu}_2\text{O}_3$  (% mol) w temp.  $600^\circ\text{C}$  i  $650^\circ\text{C}$  [225].

Dla otrzymanych materiałów o składach SG-Ca/Eu, SG-Sr/Eu oraz SG-Ba/Eu przeprowadzono również badania metodą dyfrakcji elektronowej z obszaru wybranego za pomocą przesłony selekcyjnej SAED, co pozwoliło na pozyskanie obrazu dyfrakcyjnego z niewielkiego obszaru badanych matryc zol-żelowych (Rys. 57-59). Wskaźnikowanie uzyskanych refleksów występujących w postaci koncentrycznych pierścieni potwierdziło krystalizację faz fluorkowych typu  $\text{MF}_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) podczas kontrolowanej obróbki termicznej kserożeli krzemionkowych w temperaturze  $350^\circ\text{C}$  przez 10 godzin. Badania strukturalne zostały ponadto uzupełnione o analizę składu pierwiastkowego w wybranych obszarach zawierających nanokryształy fluorkowe  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  oraz  $\text{BaF}_2$  przy użyciu spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego EDS. Udział procentowy poszczególnych pierwiastków, tj. krzemu, tlenu, fluoru oraz – zależnie od składu materiałów zol-żelowych – wapnia (SG-Ca/Eu), strontu (SG-Sr/Eu) lub baru (SG-Ba/Eu) został przedstawiony w Tabeli 22. Ponieważ jony  $\text{Eu}^{3+}$  były wprowadzane do matryc zol-żelowych w postaci domieszki, ich stężenie znajdowało się poniżej granicy oznaczalności, stąd nie zostało ono uwzględnione w składzie procentowym.

Na podstawie przeprowadzonej analizy składu pierwiastkowego zidentyfikowano obecność znacznych ilości krzemu oraz tlenu niewątpliwie pochodzących z obszaru amorficznych matryc zol-żelowych. W oparciu o przedstawione wyniki analizy składu pierwiastkowego materiału zol-żelowego o składzie SG-Ca/Eu stwierdzono obecność stechiometrycznych ilości fluoru w stosunku do ilości wapnia.

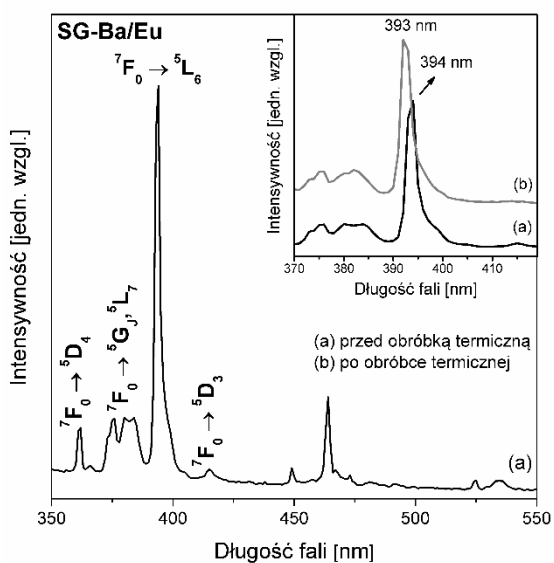
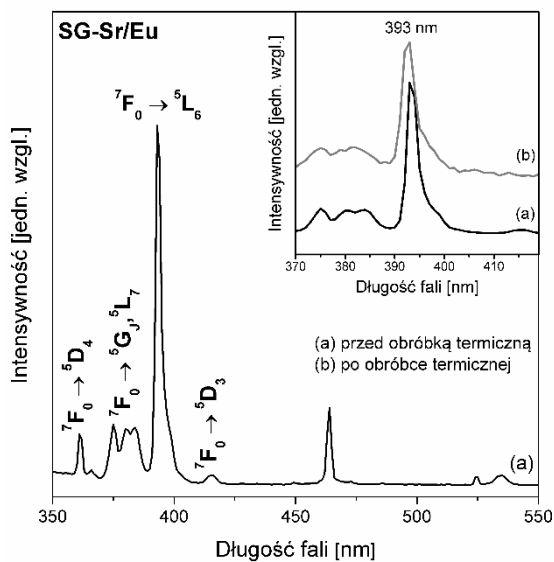
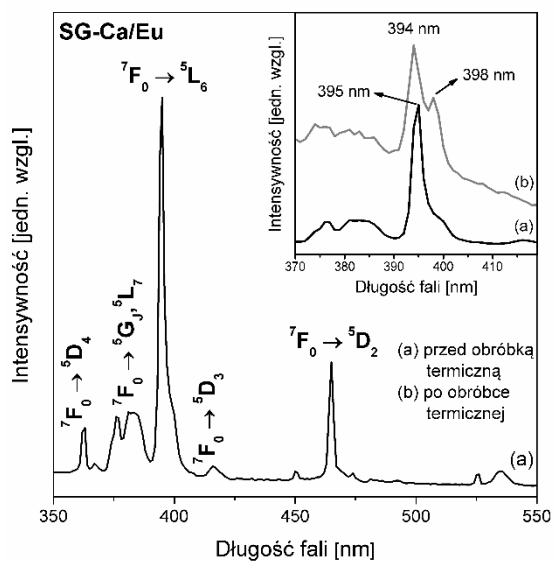
**Tabela 22.** Zawartość procentowa poszczególnych pierwiastków w obszarach zawierających nanokryształy fluorkowe w materiałach o składach SG-Ca/Eu, SG-Sr/Eu oraz SG-Ba/Eu.

<b>Skład pierwiastkowy</b>				
<b>SG-Ca/Eu</b>				
	<b>Si</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Ca</b>
<b>% at.</b>	30,0	61,4	5,9	2,7
<b>% mas.</b>	41,2	48,0	5,5	5,3
<b>SG-Sr/Eu</b>				
	<b>Si</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Sr</b>
<b>% at.</b>	22,8	64,4	6,6	6,2
<b>% mas.</b>	24,9	40,0	14,1	21,0
<b>SG-Ba/Eu</b>				
	<b>Si</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Ba</b>
<b>% at.</b>	33,4	52,4	11,8	2,4
<b>% mas.</b>	40,2	36,0	9,6	14,2

W przypadku próbek zol-żelowych o składach SG-Sr/Eu oraz SG-Ba/Eu stwierdzono natomiast niewielką nadwyżkę zawartości fluoru w stosunku do zidentyfikowanych ilości strontu (nadwyżka fluoru: około 5% mas.) oraz baru (nadwyżka fluoru: około 5,7% mas.). Przypuszcza się, że zawyżone zawartości fluoru mają swoje źródło w kompensacji ładunku elektrostatycznego podczas wprowadzania trójwartościowych jonów  $\text{Eu}^{3+}$  do sieci krystalicznej faz  $\text{MF}_2$ .

#### **4.5.1.2. Spektroskopia optycznie aktywnych jonów $\text{Eu}^{3+}$**

Charakterystykę spektroskopową jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w materiałach zol-żelowych o składach SG-Ca/Eu, SG-Sr/Eu oraz SG-Ba/Eu rozpoczęto od rejestracji widm ekscytacji podczas monitorowania czerwonej emisji o długości fali  $\lambda_{\text{em}} = 611 \text{ nm}$ , odpowiadającej przejściu elektronowemu  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ . Zarejestrowane widma przedstawiono na Rys. 60.

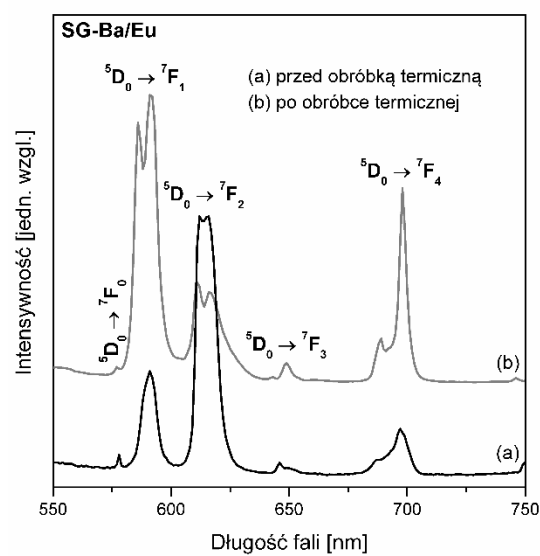
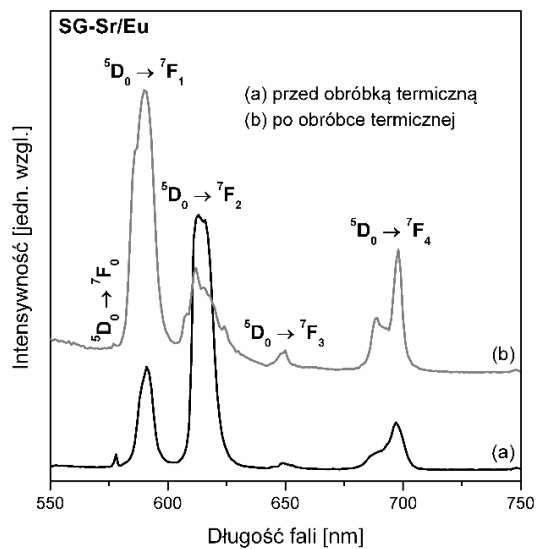
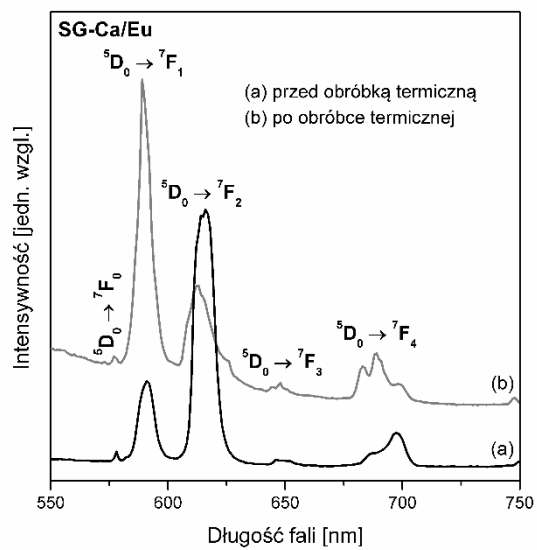


**Rys. 60.** Widma ekscytacji jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w materiałach zol-żelowych o składach SG-Ca/Eu, SG-Sr/Eu oraz SG-Ba/Eu podczas monitorowania czerwonej emisji o długości fali  $\lambda_{\text{em}} = 611 \text{ nm}$ .

Na zarejestrowanych widmach ekscytacji widoczne są pasma odpowiadające charakterystycznym przejściom elektronowym jonów  $\text{Eu}^{3+}$  z poziomu podstawowego  ${}^7\text{F}_0$  na następujące poziomy wzbudzone:  ${}^5\text{D}_4$  (361 nm),  ${}^5\text{G}_J$ ,  ${}^5\text{L}_7$  (w zakresie od 370 nm do 388 nm),  ${}^5\text{L}_6$  (kserożele: 395 nm (SG-Ca/Eu), 393 nm (SG-Sr/Eu), 394 nm (SG-Ba/Eu), materiały dwufazowe: 394 nm, 398 nm (SG-Ca/Eu), 393 nm (SG-Sr/Eu), 392 nm (SG-Ba/Eu)),  ${}^5\text{D}_3$  (415 nm),  ${}^5\text{D}_2$  (464 nm), a także  ${}^5\text{D}_1$  (524 nm).

Zarówno przed procesem kontrolowanej obróbki termicznej otrzymanych kserożeli, jak i po jego przeprowadzeniu największą intensywnością charakteryzuje się pasmo odpowiadające przejściu  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ . Zaobserwowano, że długości fal przy których zarejestrowano maksimum wskazanego pasma wzbudzenia dla poszczególnych materiałów zol-żelowych waha się w granicach kilku nanometrów od 392 nm do 398 nm. Dla otrzymanego materiału dwufazowego SG-Ca/Eu zauważono wyraźne rozszczepienie pasma  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  na dwie składowe, spośród których składowa zarejestrowana przy 394 nm odznacza się większą intensywnością. Rozszczepienie pasma związane jest z dystrybucją optycznie aktywnych jonów  $\text{Eu}^{3+}$  między nanokryształy fluorkowe a matrycę amorficzną [233]. Dla dwufazowych materiałów zol-żelowych SG-Sr/Eu oraz SG-Ba/Eu nie zaobserwowano rozszczepienia pasma  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ , dla którego zarejestrowano tylko jedno maksimum. W oparciu o powyższą obserwację stwierdzono, że brak rozszczepienia wskazanego pasma w przypadku materiałów SG-Sr/Eu oraz SG-Ba/Eu może mieć związek z najmniejszym stopniem dopasowania promienia jonowego  $\text{Eu}^{3+}$  względem promieni jonowych kationów  $\text{Sr}^{2+}$  oraz  $\text{Ba}^{2+}$ . Zależnie od lokalizacji maksimum zarejestrowanego pasma  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ , widma emisyjne poszczególnych materiałów zol-żelowych zostały zarejestrowane po wzbudzeniu promieniowaniem o odpowiedniej długości fali (Rys. 61).

Na widmach emisyjnych materiałów zol-żelowych o składach SG-Ca/Eu, SG-Sr/Eu oraz SG-Ba/Eu zarejestrowano pięć charakterystycznych pasm luminescencyjnych jonów  $\text{Eu}^{3+}$  odpowiadających przejściom elektronowym z poziomu wzbudzonego  ${}^5\text{D}_0$  na poziomy  ${}^7\text{F}_J$  ( $J = 0-4$ ) zachodzących w obrębie konfiguracji  $4f^6$ . W oparciu o zarejestrowane widma emisyjne stwierdzono, że przed procesem obróbki termicznej dla każdego z otrzymanych materiałów zol-żelowych największą intensywnością odznacza się pasmo odpowiadające przejściu  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  o naturze dipolowo-elektrycznej.



**Rys. 61.** Widma emisji jonów Eu<sup>3+</sup> w materiałach zol-żelowych o składach SG-Ca/Eu, SG-Sr/Eu oraz SG-Ba/Eu.

Profile zarejestrowanych widm emisyjnych przed obróbką cieplną pozwoliły wnioskować o wysokim stopniu asymetrii lokalnego otoczenia wokół jonów  $\text{Eu}^{3+}$  oraz udziale wiązań kowalencyjnych pomiędzy jonami domieszki aktywnej, a ich najbliższym otoczeniem w krzemionkowych matrycach zol-żelowych. W efekcie przeprowadzonego procesu kontrolowanej obróbki termicznej kserożeli zaobserwowano znaczące zmiany we wzajemnej intensywności pasm odpowiadających przejściom elektronowym  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  oraz  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ . Konsekwencją optyczną przeprowadzonego procesu obróbki termicznej kserożeli jest radykalny spadek intensywności pasma odpowiadającego przejściu  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  o naturze dipolowo-elektrycznej oraz znaczący wzrost intensywności pasma związanego z przejściem dipolowo-magnetycznym  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ . Wskazane zmiany w profilu zarejestrowanych widm emisyjnych stanowią rezultat przemian strukturalnych towarzyszących procesowi obróbki cieplnej, które stwierdzono w oparciu o badania rentgenowskiej analizy fazowej XRD oraz mikroskopii elektronowej HR-TEM. Interpretacja wskazanych zmian w profilach zarejestrowanych widm emisyjnych pozwoliła stwierdzić, iż po procesie obróbki cieplnej kserożeli o składach SG-Ca/Eu, SG-Sr/Eu oraz SG-Ba/Eu nastąpił znaczący wzrost symetrii w najbliższym otoczeniu wokół optycznie aktywnych jonów  $\text{Eu}^{3+}$ , a także zmiana charakteru wiązań pomiędzy jonami aktywatora i ich lokalnym otoczeniem w matrycy na jonowe. Postać widm emisyjnych zarejestrowanych dla jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w otrzymanych materiałach amorficzno-krystalicznych pozwoliła wnioskować o ich wbudowaniu w sieci krystaliczne otrzymanych faz fluorkowych  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  oraz  $\text{BaF}_2$ . Wartości współczynnika R/O przed oraz po procesie kontrolowanej obróbki termicznej kserożeli o składach SG-Ca/Eu, SG-Sr/Eu oraz SG-Ba/Eu przedstawiono w Tabeli 23.

**Tabela 23.** Wartości współczynnika R/O wyznaczone dla materiałów zol-żelowych SG-Ca/Eu, SG-Sr/Eu i SG-Ba/Eu zarówno przed, jak i po obróbce termicznej.

Skład	Współczynnik R/O	
	przed wygrzewaniem	po wygrzewaniu
SG-Ca/Eu	4,13	0,51
SG-Sr/Eu	3,50	0,30
SG-Ba/Eu	3,75	0,34

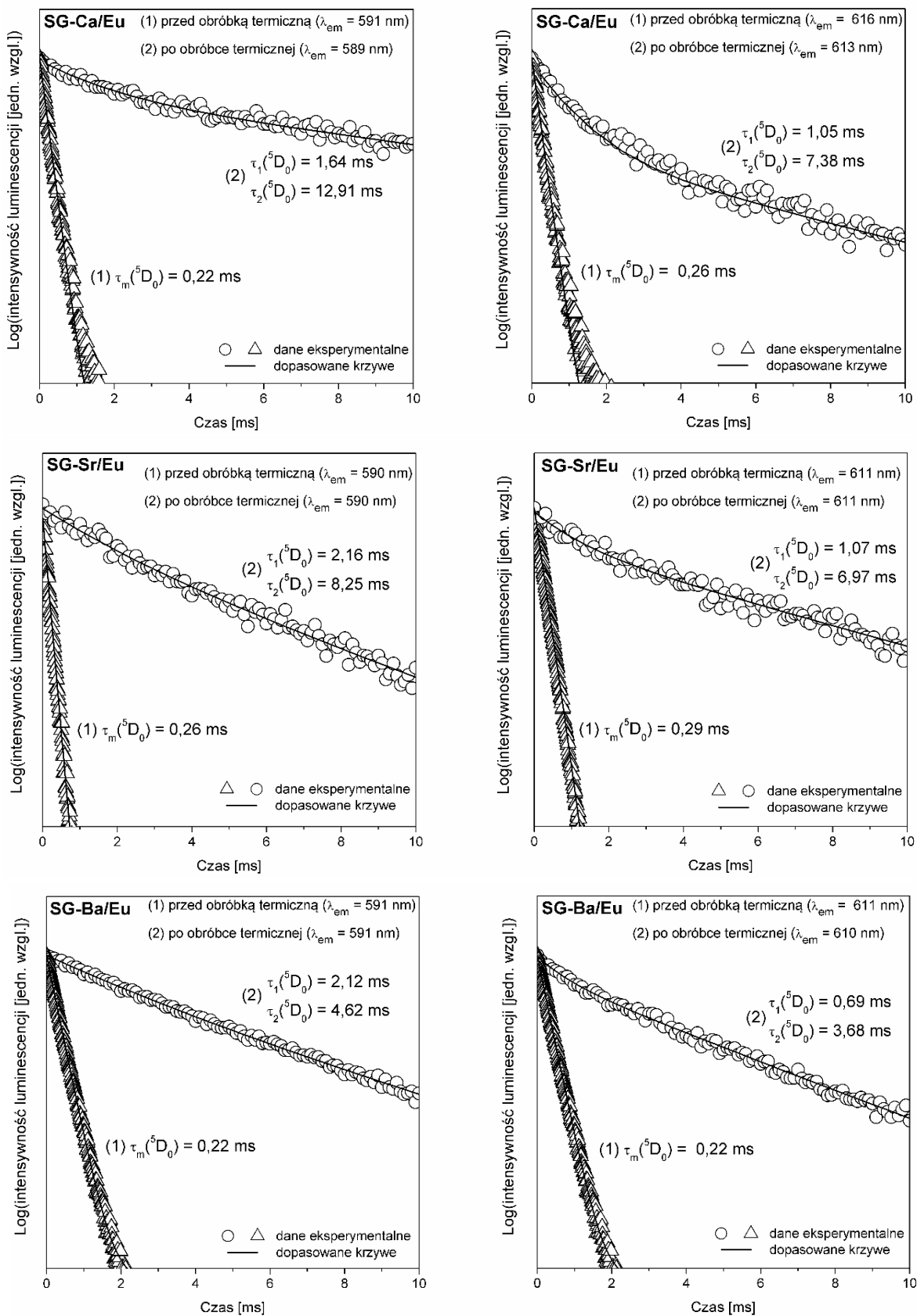
Poza spadkiem wartości współczynnika R/O, o wbudowaniu optycznie aktywnych jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w sieci krystaliczne otrzymanych faz fluorkowych typu  $\text{MF}_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) świadczy także widoczne rozszczepienie pasm luminescencyjnych, które jest rezultatem oddziaływania pola krystalicznego na strukturę elektronową optycznie aktywnych jonów  $\text{Eu}^{3+}$ . Według danych zamieszczonych w literaturze, jony  $\text{Eu}^{3+}$  zajmują w kryształach typu  $\text{MF}_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) pozycje o symetrii  $C_{4v}$  lub  $C_{3v}$  zależnie od rodzaju fazy krystalicznej oraz stężenia domieszki aktywnej [143, 153-157]. Dla symetrii  $C_{4v}$  i  $C_{3v}$  oczekuje się dwóch składowych pasma odpowiadającego przejściu dipolowo-magnetycznemu  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ , natomiast pasmo związane z przejściem dipolowo-elektrycznym  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  powinno ulec rozszczepieniu odpowiednio na cztery ( $C_{4v}$ ) oraz trzy składowe ( $C_{3v}$ ). W przypadku pasma  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$  można spodziewać się rozszczepienia na pięć składowych, natomiast dla pasma przypisanego przejściu elektronowemu  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  oczekuje się odpowiednio siedmiu ( $C_{4v}$ ) oraz sześciu ( $C_{3v}$ ) składowych [38]. Rozróżnienie wskazanej ilości składowych poszczególnych pasm emisyjnych jest jednak dość trudne zważywszy na fakt, że rejestrowane widma emisyjne stanowią wypadkową luminescencji jonów  $\text{Eu}^{3+}$  znajdujących się zarówno w nanokryształach fluorkowych, jak również w amorficznych matrycach zol-żelowych. Stąd też wpływ pola krystalicznego jest w znacznej mierze maskowany. Podobny efekt zaobserwowano także dla innych materiałów dwufazowych zawierających nanokryształy typu  $\text{MF}_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) opisanych w literaturze. Porównywalny kształt oraz rozszczepienie pasm emisyjnych, jak dla otrzymanego dwufazowego materiału zawierającego nanokryształy  $\text{CaF}_2$  (SG-Ca/Eu), zarejestrowano dla materiałów otrzymanych podczas obróbki termicznej szkła o składzie  $60\text{SiO}_2\text{-}10\text{CaF}_2\text{-}9\text{Na}_2\text{O}\text{-}7\text{CaO}\text{-}5\text{K}_2\text{O}\text{-}2\text{MgO}\text{-}1\text{Eu}_2\text{O}_3$  w temp.  $560^\circ\text{C}$  [111] oraz kserożelu o składzie  $(95\text{SiO}_2\text{-}5\text{CaF}_2)\text{:}1\%\text{Eu}^{3+}$  w temp.  $800^\circ\text{C}$  [230] (wyjątek stanowi różnica we wzajemnej intensywności pasm odpowiadających przejściom elektronowym  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  oraz  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ). Podobny kształt oraz stopień rozszczepienia pasm emisyjnych, jak dla otrzymanych materiałów dwufazowych zawierających nanokryształy  $\text{SrF}_2$  (SG-Sr/Eu) oraz  $\text{BaF}_2$  (SG-Ba/Eu), zarejestrowano również dla materiałów amorficzno-krystalicznych otrzymanych po wygrzewaniu szkieł o składzie  $40\text{SiO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}15\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}19\text{SrF}_2\text{-}1\text{EuF}_3$  (% mol) w temp.  $600^\circ\text{C}$  oraz  $650^\circ\text{C}$  [223], szkieł o składzie  $(50\text{SiO}_2\text{-}20\text{ZnF}_2\text{-}20\text{SrF}_2\text{-}10\text{Al}_2\text{O}_3)\text{:}1\%\text{EuF}_3$  (% mol) w temp.  $660^\circ\text{C}$  [220], jak również kserożeli o składzie  $(95\text{SiO}_2\text{-}5\text{BaF}_2)\text{:}1\%\text{Eu}^{3+}$  w temp.  $800^\circ\text{C}$  [107].



Analiza właściwości fotoluminescencyjnych materiałów zol-żelowych o składach SG-Ca/Eu, SG- Sr/Eu, SG-Ba/Eu przed procesem kontrolowanej obróbki cieplnej oraz po jej przeprowadzeniu została poszerzona o rejestrację krzywych zaniku luminescencji z poziomu  $^5D_0$  jonów  $Eu^{3+}$ . Zarejestrowane krzywe zostały przedstawione na Rys. 62.

Zarejestrowane krzywe zaniku luminescencji z poziomu  $^5D_0$  jonów  $Eu^{3+}$  w otrzymanych kserożelach krzemionkowych mają charakter funkcji mono-eksponencjalnych. W związku z charakterem zarejestrowanych krzywych przed procesem obróbki cieplnej stwierdzono, że jony  $Eu^{3+}$  są usytuowane tylko w jednym ośrodku relaksacyjnym, dlatego też dla jonów domieszki optycznie aktywnej znajdujących się w matrycy krzemionkowej kserożeli wyznaczono tylko jeden czas zaniku,  $\tau(^5D_0)$ . Uzyskane wówczas wartości czasu zaniku luminescencji mieszczą się w zakresie od 0,22 ms do 0,29 ms. Czasy życia poziomu wzbudzonego  $^5D_0$  są wówczas stosunkowo krótkie, co jest wynikiem obecności licznych grup OH w matrycach zol-żelowych pochodzących od pozostałości wody, komponentów organicznych, a także grup silanolowych Si-OH wciąż kształtującej się sieci krzemionkowej. W oparciu o przeprowadzone badania spektroskopii w podczerwieni, maksimum pasma związanego z drganiami grup OH zostało zidentyfikowane przy liczbie falowej bliskiej  $3230\text{ cm}^{-1}$ . Stąd też do pokrycia przerwy energetycznej między poziomem  $^5D_0$  oraz  $^7F_6$  jonów  $Eu^{3+}$ , której wartość jest szacowana na blisko  $\Delta E \approx 12500\text{ cm}^{-1}$ , konieczna jest obecność tylko czterech grup OH w lokalnym sąsiedztwie jonów domieszki aktywnej. Wówczas prawdopodobieństwo przekazania energii wzbudzenia jonów  $Eu^{3+}$  sąsiadującym grupom OH jest bardzo wysokie, zwiększając tym samym w sposób znaczny udział relaksacji o charakterze bezpromienistym. Po przeprowadzonym procesie obróbki cieplnej kserożeli zarejestrowane krzywe mają charakter funkcji bi-eksponencjalnych. Charakter zarejestrowanych krzywych dla jonów  $Eu^{3+}$  w materiałach amorficzno-krystalicznych wskazuje na dystrybucję jonów domieszki aktywnej między dwa ośrodki relaksacyjne, w których zanik luminescencji odbywa się z różną szybkością. Rolę ośrodków relaksacyjnych pełnią wówczas amorficzne matryce zol-żelowe (w których po obróbce termicznej dominują drgania jednostek  $Q^3$  w tetraedrach  $[SiO_4]$  zidentyfikowane przy liczbie falowej  $1053\text{ cm}^{-1}$ ) oraz kryształy fluorkowe  $CaF_2$  ( $466\text{ cm}^{-1}$ ),  $SrF_2$  ( $366\text{ cm}^{-1}$ ),  $BaF_2$  ( $319\text{ cm}^{-1}$ ). Po obróbce termicznej wyznaczono zatem dwa czasy życia poziomu  $^5D_0$ :  $\tau_1(^5D_0)$  oraz  $\tau_2(^5D_0)$ . Krótsze składowe  $\tau_1(^5D_0)$  odpowiadają czasom życia poziomu  $^5D_0$  tych spośród jonów  $Eu^{3+}$ , które po obróbce termicznej kserożeli pozostały

w krzemionkowych matrycach zol-żelowych i nie uległy wbudowaniu w sieci krystaliczne otrzymanych nanokryształów fluorkowych. Wartości składowych  $\tau_1(^5D_0)$  podczas monitorowania pomarańczowej emisji związanej z przejściem dipolowo-magnetycznym  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  są równe 1,64 ms (SG-Ca/Eu), 2,16 ms (SG-Sr/Eu) oraz 2,12 ms (SG-Ba/Eu). Podczas monitorowania emisji czerwonej związanej z przejściem dipolowo-elektrycznym  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  wyznaczone zostały następujące wartości składowych  $\tau_1(^5D_0)$ : 1,05 ms (SG-Ca/Eu), 1,07 ms (SG-Sr/Eu) oraz 0,69 ms (SG-Ba/Eu). Bardzo interesującym efektem jest obserwowane wydłużenie czasów życia luminescencji jonów  $Eu^{3+}$  w krzemionkowych matrycach zol-żelowych po obróbce termicznej (składowe  $\tau_1(^5D_0)$ ) w porównaniu z czasami życia wyznaczonymi dla jonów  $Eu^{3+}$  przed wygrzewaniem ( $\tau(^5D_0)$ ). Wskazane różnice związane są z redukcją ilości grup OH podczas obróbki cieplnej, w czasie której następuje zarówno odparowanie wody i komponentów organicznych zastosowanych podczas syntezy, jak również zmniejszenie ilości wolnych grup silanolowych Si-OH wskutek postępującej reakcji polikondensacji. Dłuższe składowe  $\tau_2(^5D_0)$  zostały zatem zinterpretowane jako czasy życia poziomu wzbudzonego  $^5D_0$  jonów  $Eu^{3+}$ , które zostały wbudowane w sieci krystaliczne faz fluorkowych typu  $MF_2$  (M = Ca, Sr, Ba). Znaczne wydłużenie składowych  $\tau_2(^5D_0)$  jest konsekwencją niskich energii fononowych otrzymanych kryształów fluorkowych, co tym samym znacznie ogranicza prawdopodobieństwo relaksacji o charakterze bezpromienistym. Podczas monitorowania pomarańczowej emisji związanej z przejściem dipolowo-magnetycznym  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  wartości składowych  $\tau_2(^5D_0)$  są równe 12,91 ms (SG-Ca/Eu), 8,25 ms (SG-Sr/Eu) oraz 4,62 ms (SG-Ba/Eu). W oparciu o krzywe zaniku zarejestrowane podczas monitorowania czerwonej emisji odpowiadającej przejściu dipolowo-elektrycznemu  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  wyznaczone zostały nieco krótsze wartości składowych  $\tau_2(^5D_0)$ : 7,38 ms (SG-Ca/Eu), 6,97 ms (SG-Sr/Eu) oraz 3,68 ms (SG-Ba/Eu).



**Rys. 62.** Krzywe zaniku luminescencji z poziomu  $^5D_0$  jonów  $Eu^{3+}$  w materiałach żol-żelowych o składach SG-Ca/Eu, SG-Sr/Eu oraz SG-Ba/Eu.

Czasy zaniku luminescencji z poziomu  $^5D_0$  jonów  $Eu^{3+}$  w otrzymanych materiałach zol-żelowych porównano z czasami życia deklarowanymi w literaturze dla innych tlenkowo-fluorkowych szkieł lub kserożeli, a także materiałów dwufazowych otrzymanych wskutek poddania ich procesowi kontrolowanej obróbki termicznej. Wyznaczone czasy życia poziomu  $^5D_0$  jonów  $Eu^{3+}$  w otrzymanych kserożelach o składzie SG-Ca/Eu i SG-Ba/Eu są zbieżne z wartościami deklarowanymi w literaturze dla kserożelu o składzie  $(95SiO_2-5CaF_2):1\% Eu^{3+}$  (% mol) ( $\tau = 0,26$  ms) [230] oraz dla kserożelu o składzie  $(95SiO_2-5BaF_2):1\% Eu^{3+}$  (% mol) ( $\tau = 0,27$  ms) [107]. Porównując natomiast wartości czasów życia dla jonów  $Eu^{3+}$  w otrzymanym kserożelu o składzie SG-Sr/Eu z danymi literaturowymi, zauważono, że dla szkieł opisanych w literaturze odnotowano dłuższe czasy życia. Wydłużenie czasów życia przed obróbką termiczną jest szczególnie widoczne dla szkieł o składzie  $(50SiO_2-20ZnF_2-20SrF_2-10Al_2O_3):1\% Eu^{3+}$  ( $\tau = 3,58$  ms) [230] oraz  $50SiO_2-22Al_2O_3-20SrF_2-6NaF-2EuF_3$  (% mol) ( $\tau = 2,74$  ms) [221]. Różnice w czasach życia jonów  $Eu^{3+}$  w szklach otrzymanych metodą wysokotemperaturowego topienia [221, 230] oraz kserożelach [107, 230] (również opisanych w niniejszej pracy) wynikają prawdopodobnie z obecności grup OH w strukturze kserożeli, których ilość powinna być znacznie mniejsza w szklach otrzymanych metodą konwencjonalną. Porównując natomiast czasy życia poziomu  $^5D_0$  jonów  $Eu^{3+}$  w materiałach dwufazowych zaobserwowano, że odnotowane wartości dla otrzymanego materiału zol-żelowego zawierającego nanokryształy  $CaF_2$  (SG-Ca/Eu) są dłuższe od odnotowanego czasu dla jedyne go opisanego w literaturze materiału dwufazowego na bazie nanokryształów  $CaF_2$  otrzymanego na drodze obróbki termicznej kserożelu o składzie  $(95SiO_2-5CaF_2):1\% Eu^{3+}$  (% mol) w temp.  $800^\circ C$  ( $\tau = 5,50$  ms). Również dla materiału zol-żelowego zawierającego rozproszone w amorficznej matrycy krzemionkowej nanokryształy  $SrF_2$  (SG-Sr/Eu) wyznaczono najdłuższe czasy życia w porównaniu z wartościami deklarowanymi dla innych materiałów dwufazowych na bazie nanokryształów  $SrF_2$ . Dla dwufazowego materiału otrzymanego na drodze kontrolowanej obróbki cieplnej szkła o składzie  $(50SiO_2-20ZnF_2-20SrF_2-10Al_2O_3):1\% EuF_3$  wyznaczono czas życia poziomu  $^5D_0$  jonów  $Eu^{3+}$  wynoszący  $5,05$  ms [220], natomiast zależnie od temperatury wygrzewania szkieł o składzie  $50SiO_2-22Al_2O_3-20SrF_2-6NaF-2EuF_3$  wyznaczono czasy życia równe  $2,56$  ms ( $590^\circ C$ ) oraz  $2,55$  ms ( $620^\circ C$ ) [221]. Krótsze czasy zaniku luminescencji wyznaczono dla materiałów szklano-ceramicznych otrzymanych po kontrolowanej obróbce termicznej szkieł o składzie  $73TeO_2-18SrF_2-4BaO-3Bi_2O_3-2Eu_2O_3$  w temp.  $370^\circ C$  przez okres 6 godz. ( $\tau = 0,68$  ms) oraz 24 godz. ( $\tau = 0,73$  ms) [222].

Zestawienie wybranych właściwości charakteryzujących otrzymane materiały dwufazowe SG-Ca/Eu, SG-Sr/Eu oraz SG-Ba/Eu przedstawiono w Tabeli 24.

**Tabela 24.** Wybrane właściwości otrzymanych materiałów amorficzno-krystalicznych SG-Ca/Eu, SG-Sr/Eu oraz SG-Ba/Eu.

Parametr	Dwufazowe materiały amorficzno-krystaliczne		
	SG-Ca/Eu	SG-Sr/Eu	SG-Ba/Eu
R/O	0,51	0,30	0,34
czasy życia poziomu $^5D_0$	1,64 ( $\tau_1$ ) 12,91 ms ( $\tau_2$ )	2,16 ( $\tau_1$ ) 8,25 ms ( $\tau_2$ )	2,12 ( $\tau_1$ ) 4,62 ms ( $\tau_2$ )
energia fononowa fazy krystalicznej	466 cm <sup>-1</sup>	366 cm <sup>-1</sup>	319 cm <sup>-1</sup>
promień jonowy kationu M <sup>2+</sup>	1,00 Å	1,18 Å	1,35 Å
średnia wielkość nanokryształów	8,8 nm	11,4 nm	10,8 nm

Najdłuższe czasy życia poziomu wzbudzonego  $^5D_0$  jonów Eu<sup>3+</sup> w otrzymanych dwufazowych materiałach zol-żelowych zawierających nanokryształy typu MF<sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Ba) zarejestrowano dla materiału zawierającego nanokryształy CaF<sub>2</sub> (SG-Ca/Eu), pośrednie dla materiału z rozproszonymi w matrycy amorficznej nanokryształami SrF<sub>2</sub> (SG-Sr/Eu), najkrótsze z kolei dla materiału zawierającego aglomeraty nanokryształów BaF<sub>2</sub> (SG-Ba/Eu). Analiza czasów zaniku luminescencji w aspekcie energii fononowych poszczególnych faz krystalicznych pozwoliła stwierdzić, iż najbardziej efektywne wbudowanie optycznie aktywnych jonów Eu<sup>3+</sup> w sieci krystaliczne faz fluorkowych typu MF<sub>2</sub> uzyskano dla materiału zol-żelowego zawierającego nanokryształy CaF<sub>2</sub>. Nieco mniej efektywne wbudowanie jonów aktywatora stwierdzono dla materiału z rozproszonymi nanokryształami SrF<sub>2</sub>, natomiast najmniej efektywne – dla materiału zol-żelowego zawierającego aglomeraty nanokryształów BaF<sub>2</sub>. Powyższa tendencja niewątpliwie ma związek ze stopniem dopasowania promienia jonowego domieszki aktywnej (Eu<sup>3+</sup>: 1,07 Å) z promieniami jonowymi kationów metali M<sup>2+</sup> tworzących sieć macierzystych kryształów, które rosną w następującym szeregu Ca<sup>2+</sup> (1,00 Å) → Sr<sup>2+</sup> (1,18 Å) → Ba<sup>2+</sup> (1,35 Å).

Uwzględniając powyższy kontekst związany z wyraźną zależnością między promieniem jonowym kationów M<sup>2+</sup> (M = Ca, Sr, Ba) a wyznaczonymi czasami życia poziomu  $^5D_0$  jonów Eu<sup>3+</sup> zaobserwowano jednak nieoczekiwaną relację w wartościach parametru R/O (SG-Ca/Eu: 0,51, SG-Sr/Eu: 0,30, SG-Ba/Eu: 0,34).

Mimo najefektywniejszego wbudowania optycznie aktywnych jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w sieć krystaliczną fazy  $\text{CaF}_2$ , dla materiału dwufazowego SG-Ca/Eu odnotowano najwyższą wartość współczynnika R/O. Wskazana nietypowa zmiana prawdopodobnie ma swoje źródło w kompensacji nadmiaru wprowadzonego dodatniego ładunku elektrostatycznego, podczas wbudowania optycznie aktywnych jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w macierzyste sieci krystaliczne faz typu  $\text{MF}_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). Wówczas efektywne wbudowanie jonów  $\text{Eu}^{3+}$  wywołuje zaburzenie symetrii w jego lokalnym otoczeniu, tj. symetrii  $O_h$  macierzystych kryształów faz typu  $\text{MF}_2$ , co może być odpowiedzialne za niewielki wzrost wartości współczynnika R/O. Podobnej interpretacji współczynników R/O dla materiałów szklano-ceramicznych zawierających nanokryształy fluorkowe  $\text{CaF}_2$  dokonał zespół badawczy Y. Li. Wzrostowi temperatury obróbki cieplnej wyjściowych szkieł o składzie  $(60\text{SiO}_2-15\text{Bi}_2\text{O}_3-15\text{Na}_2\text{O}-8\text{CaF}_2-2\text{NaF}):0,25\%\text{Eu}_2\text{O}_3$  (% mol) towarzyszył sukcesywny wzrost wartości współczynnika R/O, co autorzy przypisali postępującemu zniekształceniu macierzystej sieci krystalicznej fazy  $\text{CaF}_2$  wskutek rosnącego stężenia jonów  $\text{Eu}^{3+}$  [105]. Porównywalne natomiast wartości współczynnika R/O odnotowano dla materiałów zawierających nanokryształy  $\text{SrF}_2$  ( $R/O = 0,30$ ) oraz  $\text{BaF}_2$  ( $R/O = 0,34$ ). Biorąc pod uwagę, że współczynniki R/O wyznaczone dla materiałów dwufazowych stanowią wypadkową współczynnika intensywności luminescencji dla jonów  $\text{Eu}^{3+}$  zlokalizowanych w nanokryształach fluorkowych oraz znajdujących się w amorficznych matrycach krzemionkowych, powyższą relację współczynników R/O wyznaczonych dla materiałów SG-Sr/Eu oraz SG-Ba/Eu po obróbce termicznej można wytłumaczyć prawdopodobnymi różnicami w asymetrii lokalnego otoczenia wokół jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w matrycach krzemionkowych. Analiza czasów życia poziomu wzbudzonego  $^5\text{D}_0$  jonów  $\text{Eu}^{3+}$  oraz spadku wartości współczynnika R/O po obróbce termicznej materiałów zol-żelowych SG-Ca/Eu, SG-Sr/Eu, a także SG-Ba/Eu pozwoliła stwierdzić brak zauważalnego wpływu kompensacji ładunku elektrostatycznego na zmniejszenie efektywności wbudowania jonów aktywatora w sieci krystaliczne nanokryształów  $\text{MF}_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ).

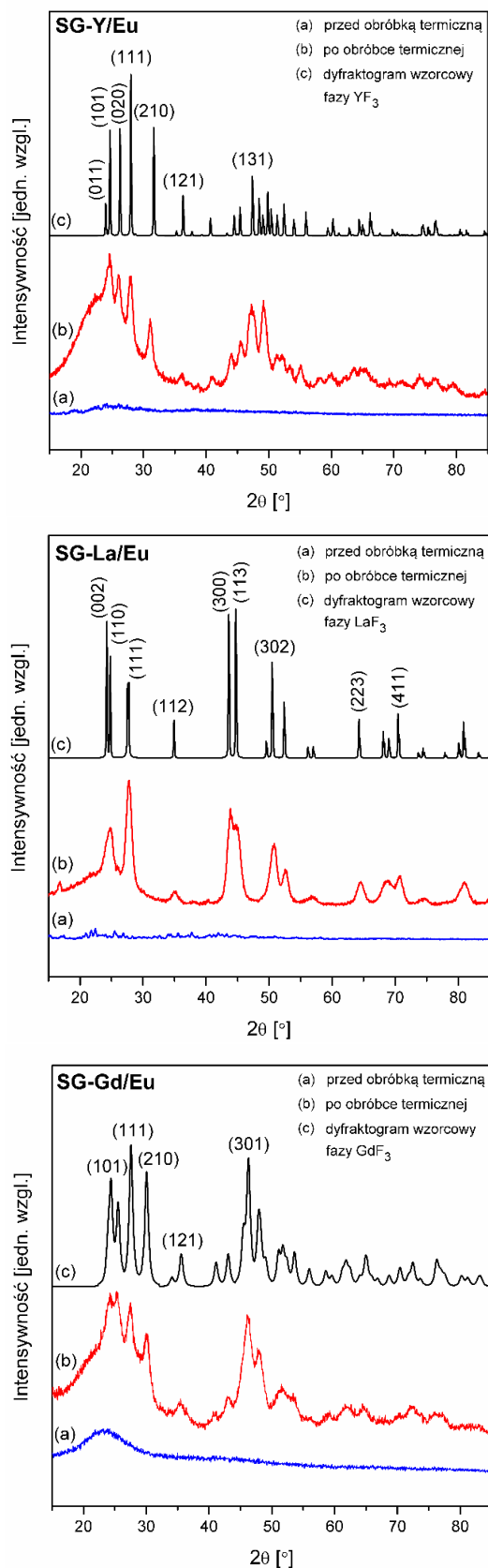
## 4.5.2. Nanokryształy fluorkowe typu MF<sub>3</sub> (M = Y, La, Gd)

### 4.5.2.1. Rentgenowska analiza fazowa XRD oraz mikroskopia HR-TEM

Weryfikację natury materiałów zol-żelowych o składach SG-Y/Eu, SG-La/Eu oraz SG-Gd/Eu zarówno przed procesem obróbki termicznej, jak i po jej przeprowadzeniu rozpoczęto od badań rentgenowskiej analizy fazowej XRD. Wyniki przeprowadzonych badań potwierdziły amorficzny charakter kserożeli krzemionkowych, natomiast obecność wąskich linii dyfrakcyjnych wskazujących na obecność faz krystalicznych stwierdzono po ich kontrolowanej obróbce cieplnej. Dla materiału zol-żelowego o składzie SG-Y/Eu stwierdzono obecność fazy YF<sub>3</sub> na podstawie kartoteki ICDD PDF-2 nr 32-1431, dla materiału o składzie SG-La/Eu zweryfikowano obecność fazy LaF<sub>3</sub> w oparciu o kartotekę ICDD PDF-2 08-0461, natomiast dla materiału o składzie SG-Gd/Eu zidentyfikowana została faza GdF<sub>3</sub> na podstawie kartoteki ICDD PDF-2 12-0788. Zarówno faza YF<sub>3</sub>, jak również GdF<sub>3</sub> wykryły się w grupie przestrzennej *Pnma* układu rombowego, natomiast faza LaF<sub>3</sub> wykryła się w układzie heksagonalnym opisywanym grupą przestrzenną *P6<sub>3</sub>/mmc* (Rys. 63). Poszerzenie profilu zarejestrowanych linii dyfrakcyjnych wyraźnie wskazuje na krystalizację faz fluorkowych w skali nanometrycznej. Średnie wielkości otrzymanych nanokryształów fluorkowych typu MF<sub>3</sub> (M = Y, La, Gd) oszacowane na podstawie równania Scherrera przedstawiono w Tabeli 25.

**Tabela 25.** Średnie wielkości nanokryształów typu MF<sub>3</sub> (M = Y, La, Gd) w otrzymanych materiałach zol-żelowych.

Faza krystaliczna	Średnia wielkość kryształitów [nm]
YF <sub>3</sub>	15,4
LaF <sub>3</sub>	8,1
GdF <sub>3</sub>	6,3

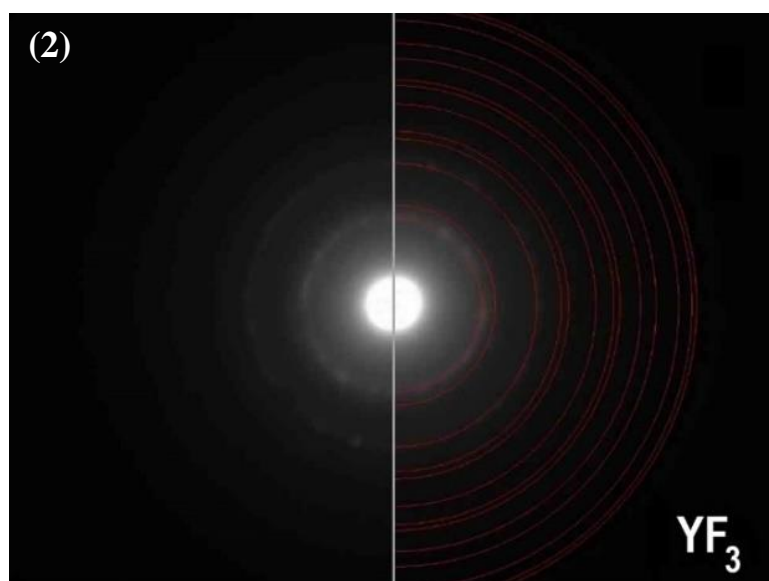
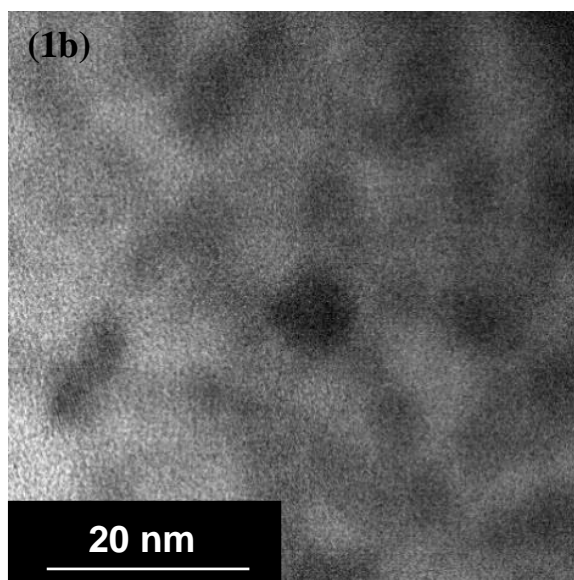
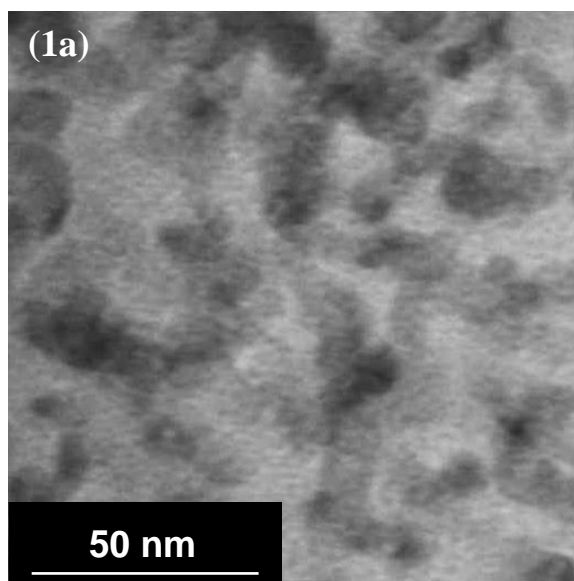


**Rys. 63.** Dyfraktogramy rentgenowskie XRD otrzymanych materiałów zol-żelowych o składach SG-Y/Eu, SG-La/Eu, SG-Gd/Eu.

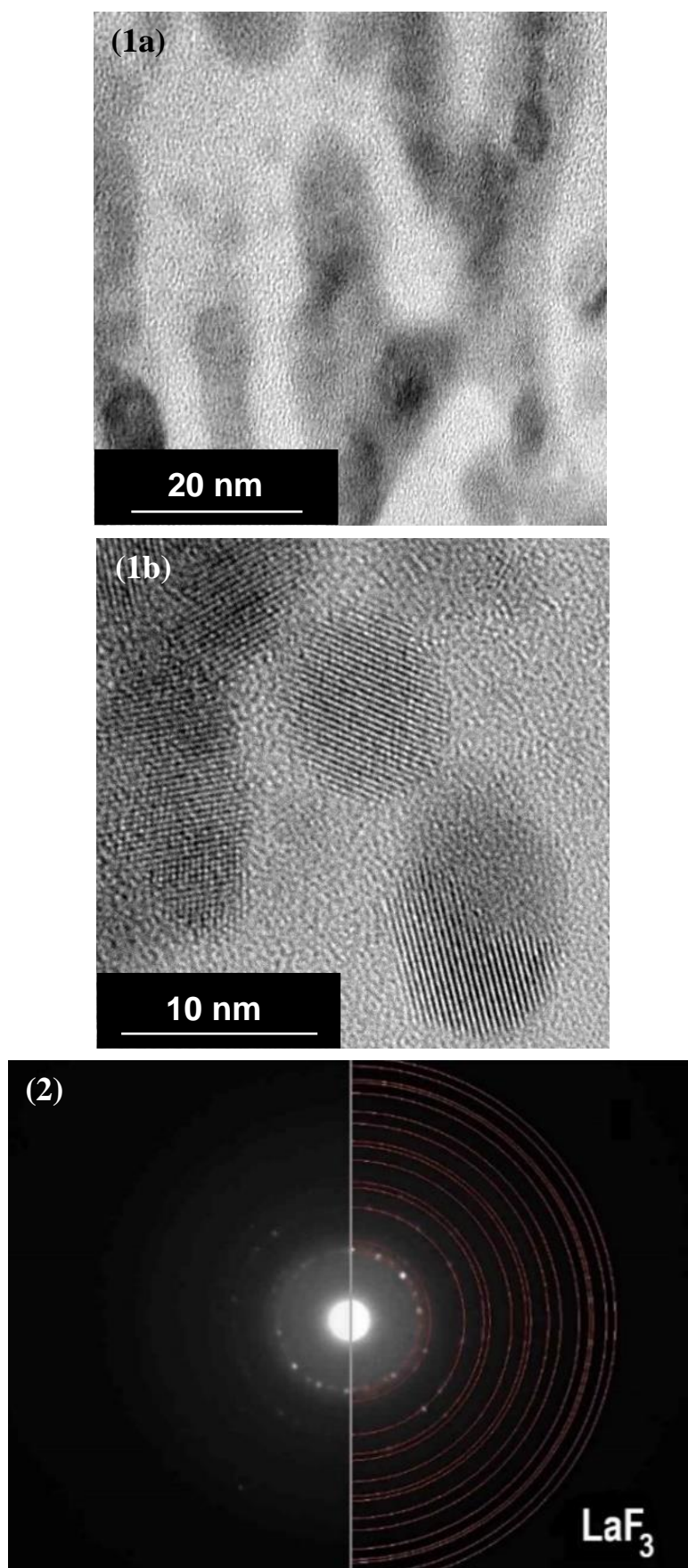


Mając na uwadze, że otrzymane materiały amorficzno-krystaliczne są domieszkowane optycznie aktywnymi jonami  $\text{Eu}^{3+}$ , zaobserwowano niewielkie przesunięcie kątowe zarejestrowanych linii dyfrakcyjnych w porównaniu z dyfraktogramami wzorcowymi faz  $\text{YF}_3$ ,  $\text{LaF}_3$  oraz  $\text{GdF}_3$ . Podstawienie kationów  $\text{M}^{3+}$  ( $\text{M} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$ ) w sieciach krystalicznych macierzystych kryształów fluorkowych przez jony  $\text{Eu}^{3+}$  o odmiennym promieniu jonowym ( $1,07 \text{ \AA}$ ) niesie za sobą w konsekwencji zmianę parametrów komórek elementarnych, czego rezultatem jest niewielkie przesunięcie linii dyfrakcyjnych. Stosunkowo największe przesunięcie linii dyfrakcyjnych w stronę wyższych wartości kąta  $2\theta$  zaobserwowano dla materiału zol-żelowego z rozproszonymi w amorficznej matrycy krzemionkowej nanokryształami  $\text{LaF}_3$  (SG-La/Eu), co jest efektem największej różnicy w promieniach jonowych  $\text{La}^{3+}$  ( $1,16 \text{ \AA}$ ) oraz  $\text{Eu}^{3+}$  ( $1,07 \text{ \AA}$ ). Dla materiałów zol-żelowych zawierających nanokryształy  $\text{YF}_3$  (SG-Y/Eu) oraz  $\text{GdF}_3$  (SG-Gd/Eu) zaobserwowano najmniejsze przesunięcie linii dyfrakcyjnych, co z kolei stanowi rezultat zbliżonych wartości promieni jonowych kationów  $\text{M}^{3+}$  macierzystych kryształów ( $\text{Y}^{3+}$ :  $1,02 \text{ \AA}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ :  $1,05 \text{ \AA}$ ) oraz jonów domieszki optycznie aktywnej ( $\text{Eu}^{3+}$ :  $1,07 \text{ \AA}$ ).

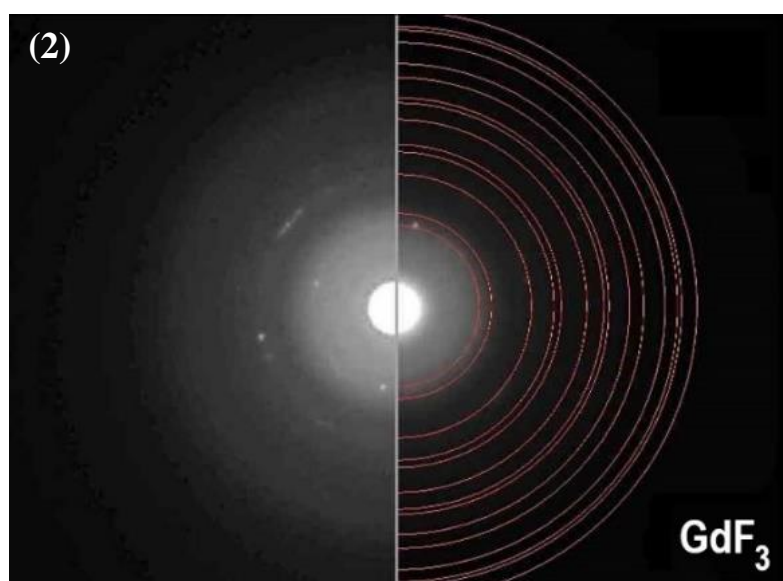
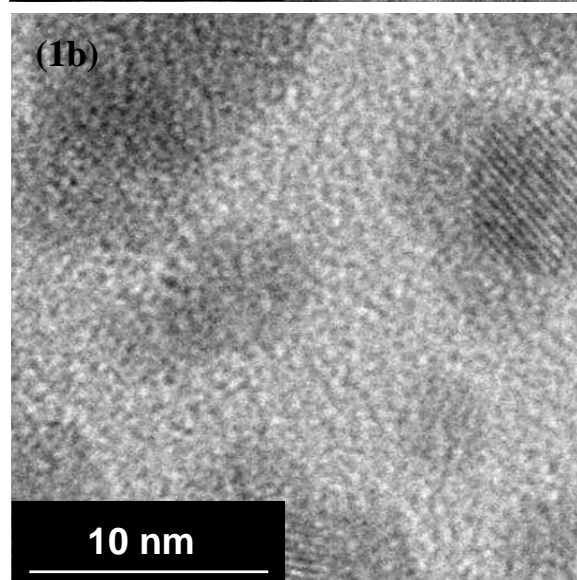
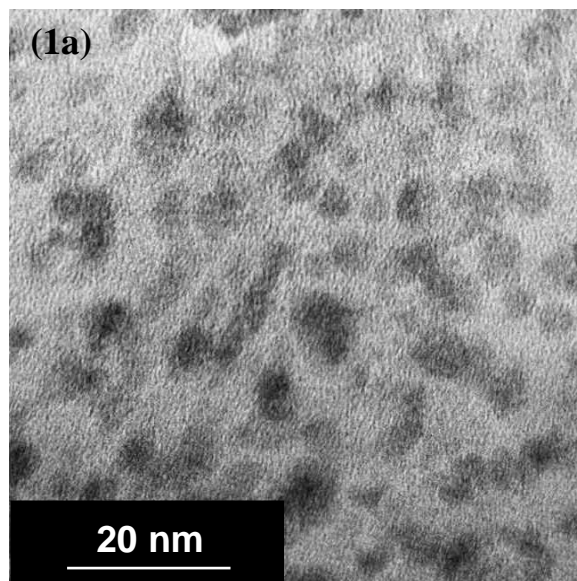
Obrazowanie nanokryształów  $\text{YF}_3$ ,  $\text{LaF}_3$  oraz  $\text{GdF}_3$  zidentyfikowanych metodą rentgenowskiej analizy fazowej odbyło się przy użyciu wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej HR-TEM (Rys. 64-66). Obserwację otrzymanych nanokryształów fluorkowych przeprowadzono przy zastosowaniu kontrastu dyfrakcyjnego z wykorzystaniem techniki jasnego pola.



**Rys. 64.** Zdjęcia wysokorozdzielcze HR-TEM (1a, 1b) oraz obraz dyfrakcyjny SAED (2) nanokryształów  $YF_3$  otrzymanych w materiale zol-żelowym o składzie SG-Y/Eu.



**Rys. 65.** Zdjęcia wysokorozdzielcze HR-TEM (1a, 1b) oraz obraz dyfrakcyjny SAED (2) nanokryształów  $\text{LaF}_3$  otrzymanych w materiale zol-żelowym o składzie SG-La/Eu.



**Rys. 66.** Zdjęcia wysokorozdzielcze HR-TEM (1a, 1b) oraz obraz dyfrakcyjny SAED (2) nanokryształów GdF<sub>3</sub> otrzymanych w materiale zol-żelowym o składzie SG-Gd/Eu.

Zdjęcia mikroskopowe otrzymanych materiałów amorficzno-krystalicznych ujawniły obecność jednorodnie rozproszonych nanokryształów fluorkowych w matrycach zol-żelowych. Obraz mikroskopowy materiału zol-żelowego SG-Gd/Eu ujawnił obecność nanokryształów  $GdF_3$  o kształcie sferycznym (Rys. 66). W przypadku nanokryształów  $YF_3$  (SG-Y/Eu) oraz  $LaF_3$  (SG-La/Eu), ich kształt jest nieco wydłużony i odbiega od sferycznego. Z drugiej jednak strony w obrębie widocznych obiektów o wydłużonym kształcie można wyróżnić sferyczne obszary o silniejszym kontraście (Rys. 64, Rys. 65). W przeciwieństwie do otrzymanych materiałów dwufazowych na bazie nanokryształów fluorkowych typu  $MF_2$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ), dla zol-żelowych materiałów amorficzno-krystalicznych zawierających rozproszone w matrycach krzemionkowych nanokrystaliny  $MF_3$  ( $M = Y, La, Gd$ ) nie zaobserwowano tendencji do tworzenia aglomeratów. Oszacowane na podstawie zdjęć mikroskopowych wielkości nanokryształów  $YF_3$ ,  $LaF_3$  oraz  $GdF_3$  są zbliżone ze średnimi wielkościami krystalitów wyznaczonych metodą Scherrera. Analizując dane zawarte w bieżącej literaturze, porównywalne wielkości nanokryształów fluorkowych typu  $MF_3$  ( $M = Y, La, Gd$ ) odnotowano również dla innych tlenkowo-fluorkowych materiałów dwufazowych. Obecność nanokryształów fluorkowych  $YF_3$  o średniej wielkości bliskiej 11 nm zidentyfikowano w materiale dwufazowym otrzymanym na drodze obróbki cieplnej kserożelu o składzie  $(90SiO_2-10YF_3):0,1\% Eu^{3+}$  (% mol) w temp.  $675^\circ C$  [232]. W przypadku materiałów dwufazowych zawierających nanokryształy  $LaF_3$  porównywalne wielkości utworzonych krystalitów ( $<10$  nm) odnotowano po kontrolowanym procesie wygrzewania kserożeli o składzie  $90SiO_2-(10-x)La(O,F)-xEu(O,F)$  ( $x = 0,1; 0,3; 0,5; 0,7, 1,0$ ) w zakresie temperaturowym od  $300^\circ C$  do  $500^\circ C$  [234]. Obecność równie małych krystalitów  $GdF_3$  rozproszonych w obrębie matrycy zol-żelowej jak dla badanego materiału SG-Gd/Eu (6,3 nm) zidentyfikowano po wygrzewaniu kserożeli o składzie  $90SiO_2-9GdF_3-1EuF_3$  w temp.  $400^\circ C$  ( $\sim 5$  nm) [179] oraz  $(80SiO_2-20GdF_3):0,5\% Eu^{3+}$  w temp.  $550^\circ C$  ( $7,2\text{ nm} \pm 0,5\text{ nm} - 9,0\text{ nm} \pm 0,5\text{ nm}$ ) [235].

Dla otrzymanych amorficzno-krystalicznych materiałów SG-Y/Eu, SG-La/Eu oraz SG-Gd/Eu przeprowadzono także badania metodą dyfrakcji elektronowej z wybranego obszaru SAED (Rys. 64-66). W efekcie uzyskano refleksy w postaci koncentrycznych pierścieni, których wskaźnikowanie potwierdziło krystalizację faz fluorkowych  $YF_3$  (SG-Y/Eu),  $LaF_3$  (SG-La/Eu) oraz  $GdF_3$  (SG-Gd/Eu), będącej efektem rozkładu termicznego trifluoroocetanów w temperaturze  $350^\circ C$  w ciągu 10 godzin. Dalsza charakterystyka otrzymanych materiałów zol-żelowych odbyła się poprzez analizę składu

pierwiastkowego w obszarach zawierających nanokryształy  $YF_3$ ,  $LaF_3$  oraz  $GdF_3$ . Analiza ta została przeprowadzona przy użyciu spektroskopii z dyspersją energii promieniowania rentgenowskiego EDS. Procentowy udział poszczególnych pierwiastków: krzemu, tlenu, fluoru, a także – zależności od składu otrzymanych materiałów zol-żelowych – itru (SG-Y/Eu), lantanu (SG-La/Eu) lub gadolinu (SG-Gd/Eu) został przedstawiony w Tabeli 26. Mając na uwadze, że jony  $Eu^{3+}$  zostały wprowadzone w postaci domieszki, ich stężenie znajdowało się poniżej granicy oznaczalności.

**Tabela 26.** Zawartość procentowa poszczególnych pierwiastków w obszarach zawierających nanokryształy fluorkowe dla materiałów o składach SG-Y/Eu, SG-La/Eu oraz SG-Gd/Eu.

<b>Skład pierwiastkowy</b>				
<b>SG-Y/Eu</b>				
	<b>Si</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Y</b>
<b>% at.</b>	27,5	55,5	12,5	4,5
<b>% mas.</b>	33,5	38,8	10,4	17,3
<b>SG-La/Eu</b>				
	<b>Si</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>La</b>
<b>% at.</b>	36,1	52,1	9,0	2,8
<b>% mas.</b>	42,1	34,7	7,0	16,0
<b>SG-Gd/Eu</b>				
	<b>Si</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Gd</b>
<b>% at.</b>	33,2	59,0	5,5	2,3
<b>% mas.</b>	39,8	40,2	4,5	15,5

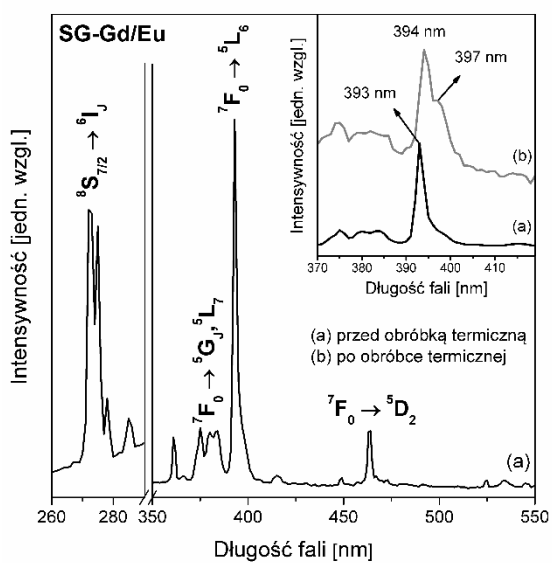
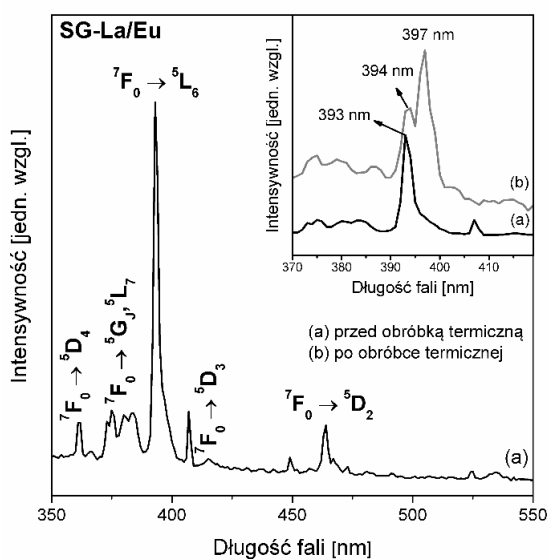
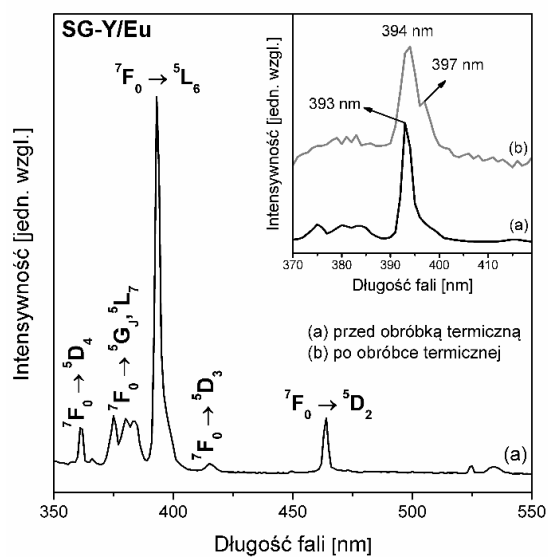
Na podstawie przeprowadzonej analizy składu pierwiastkowego badanych materiałów zol-żelowych stwierdzono obecność znacznych ilości krzemu oraz tlenu pochodzących z obszaru amorficznych matryc krzemionkowych. Stwierdzono ponadto obecność stechiometrycznych ilości fluoru oraz poszczególnych metali, tj. itru, lantanu oraz gadolinu, a tym samym potwierdzono utworzenie kryształów  $YF_3$ ,  $LaF_3$ , a także  $GdF_3$  w obrębie matryc krzemionkowych podczas procesu kontrolowanej obróbki cieplnej kserożeli.

#### 4.5.2.2. Spektroskopia optycznie aktywnych jonów $\text{Eu}^{3+}$

Analizę właściwości spektroskopowych jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w materiałach zol-żelowych o składach SG-Y/Eu, SG-La/Eu oraz SG-Gd/Eu rozpoczęto od zarejestrowania widm ekscytacji podczas monitorowania czerwonej emisji o długości fali  $\lambda_{\text{em}} = 611 \text{ nm}$  odpowiadającej przejściu  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ . Zarejestrowane widma zostały przedstawione na Rys. 67.

Podobnie jak dla materiałów zol-żelowych SG-M/Eu ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) widma ekscytacji ujawniły obecność pasm odpowiadających charakterystycznym przejściom elektronowym z poziomu  ${}^7\text{F}_0$  na kolejne poziomy wzbudzone, tj.  ${}^5\text{D}_4$  (361 nm),  ${}^5\text{G}_1$ ,  ${}^5\text{L}_7$  (zakres od 370 nm do 388 nm),  ${}^5\text{L}_6$  (393 nm – przed obróbką termiczną, 394 nm, 397 nm – po obróbce termicznej),  ${}^5\text{D}_3$  (415 nm),  ${}^5\text{D}_2$  (464 nm) oraz  ${}^5\text{D}_1$  (524 nm). Dla materiału SG-Gd/Eu zarejestrowano również pasmo z maksimum przy długości fali 273 nm w zakresie pośredniego ultrafioletu, które związane jest z przejściem elektronowym  ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_J$  jonów  $\text{Gd}^{3+}$ . Fakt, że wskazane pasmo zostało zarejestrowane podczas monitorowania charakterystycznej czerwonej emisji jonów  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{em}} = 611 \text{ nm}$ ), dowodzi zachodzącego transferu energii  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ . W oparciu o zarejestrowane widma ekscytacji stwierdzono, że zarówno przed procesem obróbki termicznej jak i po jego przeprowadzeniu największą intensywnością odznacza się pasmo związane z przejściem elektronowym  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ . W przypadku badanych kserożeli krzemionkowych, dla wskazanego pasma zidentyfikowano jedno maksimum przy długości fali 393 nm. Po procesie kontrolowanej obróbki termicznej przeprowadzonej w temperaturze  $350^\circ\text{C}$  dla omawianego pasma rozrózniono dwie składowe o odmiennej intensywności, których maksima zarejestrowano przy 394 nm oraz 397 nm. Analizując dane literaturowe, rozszczepienie pasma  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  pozwala wnioskować o rozproszeniu jonów  $\text{Eu}^{3+}$  między utworzone nanokryształy fluorkowe  $\text{YF}_3$  (SG-Y/Eu),  $\text{LaF}_3$  (SG-La/Eu) lub  $\text{GdF}_3$  (SG-Gd/Eu) i zol-żelowe matryce krzemionkowe w badanych materiałach dwufazowych. Zaobserwowano ponadto, że dla dwufazowych materiałów SG-Y/Eu oraz SG-Gd/Eu większą intensywnością charakteryzuje się składowa pasma przy 394 nm, z kolei dla materiału dwufazowego SG-La/Eu składowa pasma przy długości fali 397 nm odznacza się największą intensywnością.



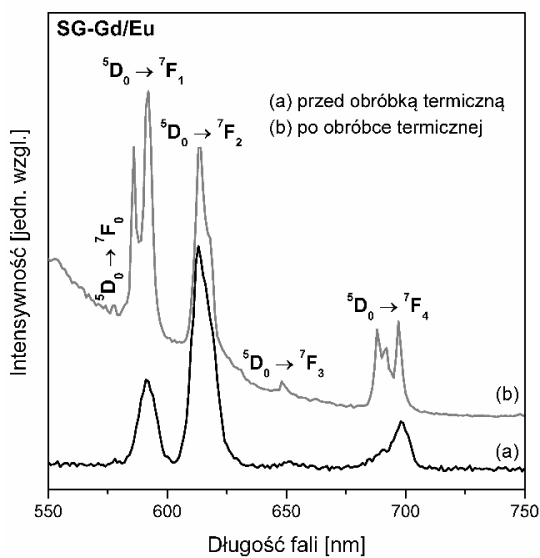
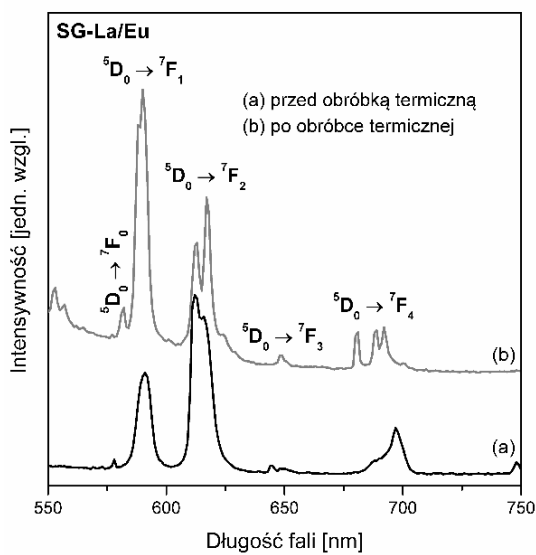
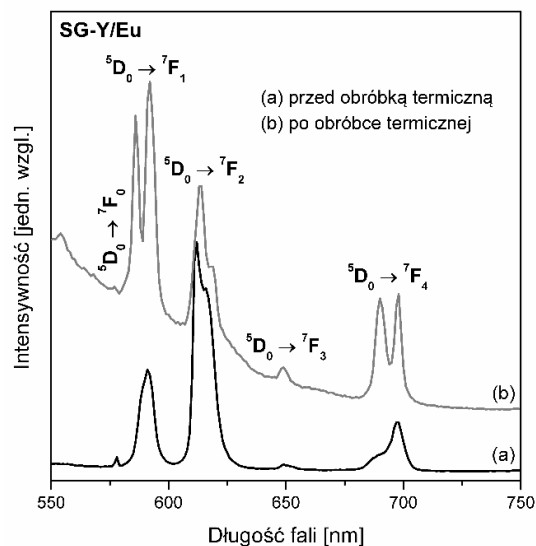


**Rys. 67.** Widma ekscytacji jonów Eu<sup>3+</sup> w materiałach zol-żelowych o składach SG-Y/Eu, SG-La/Eu oraz SG-Gd/Eu podczas monitorowania czerwonej emisji o długości fali  $\lambda_{em} = 611$  nm.



Mając na uwadze powyższe zależności, widma emisyjne kserożeli zostały zarejestrowane przy wzbudzeniu wiązką promieniowania o długości fali  $\lambda_{exc} = 393$  nm, dwufazowych materiałów SG-Y/Eu oraz SG-Gd/Eu – przy wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali  $\lambda_{exc} = 394$  nm, natomiast materiału amorficzno-krystalicznego SG-La/Eu – podczas wzbudzenia promieniowaniem o długości fali  $\lambda_{exc} = 397$  nm.

Dalsza charakterystyka spektroskopowa kserożeli oraz amorficzno-krystalicznych materiałów zol-żelowych SG-Y/Eu, SG-La/Eu, a także SG-Gd/Eu została przeprowadzona w oparciu o zarejestrowane widma emisyjne (Rys. 68). Widma ujawniły obecność charakterystycznych pasm luminescencyjnych jonów  $Eu^{3+}$  w pomarańczowo-czerwonym zakresie spektralnym, związanych z wewnątrz-konfiguracyjnymi przejściami elektronowymi z poziomu wzbudzonego  $^5D_0$  na poziomy  $^7F_J$  ( $J = 0-4$ ). Mając na uwadze zidentyfikowane na podstawie dyfrakcji rentgenowskiej oraz metod mikroskopowych zmiany strukturalne towarzyszące procesowi kontrolowanej obróbki termicznej kserożeli, szczególnie interesująca jest relacja wzajemnej intensywności pasm odpowiadających przejściom  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  oraz  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . Dla otrzymanych kserożeli krzemionkowych największą intensywnością cechuje się pasmo odpowiadające przejściu  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  o naturze dipolowo-elektrycznej, świadcząc tym samym o wysokim stopniu asymetrii lokalnego otoczenia wokół jonów  $Eu^{3+}$ , a także udziale wiązań kowalencyjnych pomiędzy jonami domieszki optycznie aktywnej, a matrycami zol-żelowymi. Konsekwencją optyczną przeprowadzonego procesu obróbki termicznej amorficznych kserożeli był spadek intensywności pasma odpowiadającego przejściu dipolowo-elektrycznemu  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , czemu jednocześnie towarzyszył znaczący wzrost intensywności pasma związanego z przejściem o naturze dipolowo-magnetycznej  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ . Zaobserwowane zmiany w profilu zarejestrowanych widm emisyjnych po procesie wygrzewania w sposób wyraźny świadczą o wzroście symetrii w lokalnym otoczeniu wokół jonów  $Eu^{3+}$ , sugerując jednocześnie znaczny udział wiązań jonowych między jonami aktywatora oraz ich najbliższym otoczeniem w matrycy. Wskazane zmiany niewątpliwie mają związek z wbudowaniem jonów domieszki optycznie aktywnej w otrzymane nanokryształy fluorkowe  $YF_3$ ,  $LaF_3$  oraz  $GdF_3$ . Konsekwencją zmian wzajemnej intensywności pasm związanych z przejściami elektronowymi  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  oraz  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  podczas obróbki termicznej kserożeli jest znaczny spadek współczynnika R/O, którego wartości zestawiono w Tabeli 27.



**Rys. 68.** Widma emisji jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w materiałach zol-żelowych o składach SG-Y/Eu, SG-La/Eu oraz SG-Gd/Eu.

**Tabela 27.** Wartości współczynnika R/O wyznaczone dla materiałów zol-żelowych o składzie SG-Y/Eu, SG-La/Eu i SG-Gd/Eu zarówno przed, jak i po obróbce termicznej.

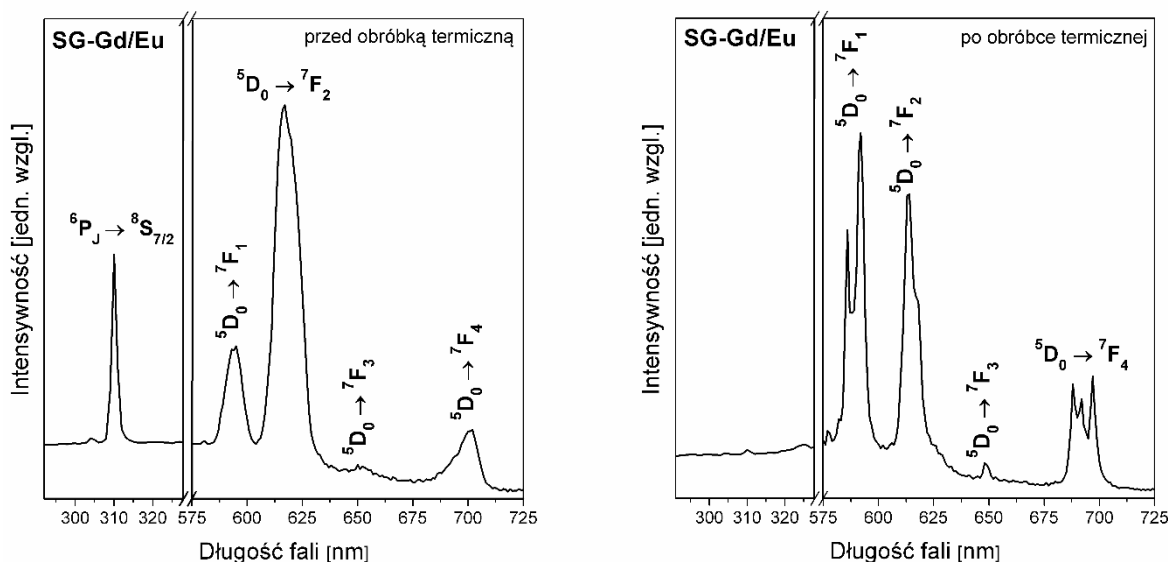
Skład	Współczynnik R/O	
	przed wygrzewaniem	po wygrzewaniu
SG-Y/Eu	2,82	0,66
SG-La/Eu	2,37	0,78
SG-Gd/Eu	3,12	0,89

Porównywalną wartość współczynnika R/O ( $\text{Eu}^{3+}$ ) równą 0,86 odnotowano dla zol-żelowego materiału dwufazowego otrzymanego podczas obróbki termicznej kserożelu o składzie  $(90\text{SiO}_2-10\text{YF}_3):0,1\% \text{Eu}^{3+}$  [232], a także dla materiału szklano-ceramicznego zawierającego nanokryształy  $\text{GdF}_3$  uzyskanego po kontrolowanym procesie wygrzewania szkła o składzie  $(44\text{SiO}_2-28\text{Al}_2\text{O}_3-17\text{NaF}-11\text{GdF}_3):0,1\% \text{Eu}^{3+}$  (% mol) (R/O = 0,9) [228].

Poza znaczącym spadkiem współczynnika R/O, częściowa migracja jonów  $\text{Eu}^{3+}$  z amorficznej matrycy zol-żelowej do sieci krystalicznych faz  $\text{YF}_3$ ,  $\text{LaF}_3$  oraz  $\text{GdF}_3$  uwidacznia się również w postaci rozszczepienia zarejestrowanych pasm emisyjnych, wynikającego z oddziaływania pola krystalicznego na strukturę elektronową jonów  $\text{Eu}^{3+}$ . W sieciach krystalicznych faz  $\text{YF}_3$  oraz  $\text{GdF}_3$  o strukturze rombowej jony  $\text{Eu}^{3+}$  zajmują pozycje o symetrii  $C_s$  [161, 177], natomiast w sieci krystalicznej heksagonalnej fazy  $\text{LaF}_3$  opisywanej grupą przestrzenną  $P6_3/mmc$  jony  $\text{Eu}^{3+}$  są usytuowane w pozycjach o symetrii  $C_{2v}$  [175]. Zarówno dla symetrii  $C_s$ , jak i  $C_{2v}$  oczekuje się trzech oraz pięciu składowych pasm emisyjnych odpowiadających przejściom  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  oraz  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , natomiast pasma  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  i  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  powinny ulec rozszczepieniu na siedem oraz dziewięć składowych [38]. Uwzględniając jednak rozproszenie optycznie aktywnych jonów  $\text{Eu}^{3+}$  między nanokryształy fluorkowe oraz amorficzne matryce zol-żelowe, wpływ pola krystalicznego został w dużej mierze zamaskowany, stąd też nie było możliwe rozróżnienie poszczególnych składowych kolejnych pasm luminescencyjnych. Analiza postaci widm emisyjnych zarejestrowanych dla opisanych w literaturze amorficzno-krystalicznych materiałów dwufazowych pozwoliła stwierdzić, iż maskowanie wpływu pola krystalicznego we wskazanej klasie materiałów dwufazowych jest zjawiskiem powszechnym. Podobny profil widmowy związany z rozszczepieniem na dwie składowe pasm emisyjnych odpowiadających przejściom  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  oraz  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  zarejestrowano dla materiału typu szkło-ceramika otrzymanego po wygrzewaniu szkła o składzie  $(44\text{SiO}_2-28\text{Al}_2\text{O}_3-17\text{NaF}-11\text{YF}_3):0,1\% \text{Eu}^{3+}$  (% mol) w temp.  $620^\circ\text{C}$  [229]. Podobnie jak dla

otrzymanego materiału amorficzno-krystalicznego SG-La/Eu, słabo rozszczepione pasmo emisyjne odpowiadające przejściu  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  oraz dwie składowe pasma związane z przejściem  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  zarejestrowano również dla materiału dwufazowego otrzymanego wskutek obróbki termicznej kserożelu o składzie  $89,9SiO_2-10LaF_3-0,1EuF_3$  (% mol) w temp.  $800^\circ C$  [233]. Najbardziej zbliżony profil widmowy zarejestrowanych pasm emisyjnych oraz stopień ich rozszczepienia w stosunku do widma materiału dwufazowego SG-Gd/Eu – szczególnie w aspekcie pasm odpowiadających przejściom  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  oraz  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  – zarejestrowano także dla materiałów dwufazowych otrzymanych w czasie obróbki cieplnej kserożelu o składzie  $90SiO_2-9GdF_3-1EuF_3$  (% mol) prowadzonej w temperaturze  $400^\circ C$  [179], jak również materiałów amorficzno-krystalicznych uzyskanych w czasie obróbki cieplnej kserożeli o składzie  $(90SiO_2-10GdF_3):0,5\%Eu^{3+}$  oraz  $(80SiO_2-20GdF_3):0,5\%Eu^{3+}$  w temp.  $550^\circ C$  [235].

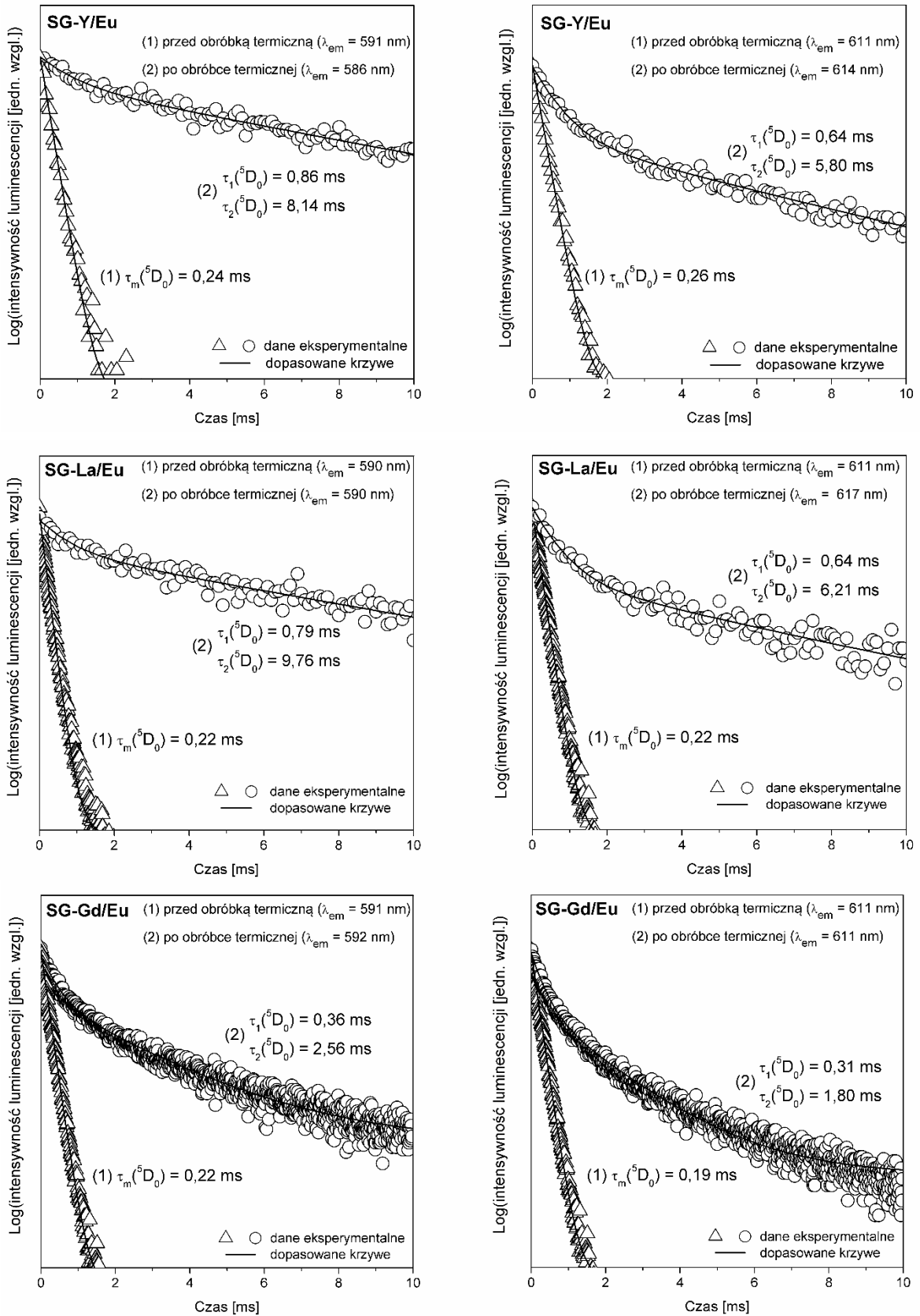
W przypadku materiału zol-żelowego SG-Gd/Eu, charakterystyczna emisja jonów  $Eu^{3+}$  została zarejestrowana również po wzbudzeniu wiązką promieniowania z zakresu pośredniego ultrafioletu o długości fali  $\lambda_{exc} = 273$  nm wskutek zachodzącego transferu energii  $Gd^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$  (Rys. 69).



**Rys. 69.** Widma emisyjne zarejestrowane po wzbudzeniu wiązką o długości fali  $\lambda_{exc} = 273$  nm materiałów zol-żelowych SG-Gd/Eu przed procesem obróbki termicznej (po lewej) oraz po jej przeprowadzeniu (po prawej).

Podobnie jak przy wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali  $\lambda_{\text{exc}} = 393$  nm największą intensywnością przed procesem obróbki termicznej odznacza się pasmo związane z przejściem  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  o naturze dipolowo-elektrycznej. W rezultacie przeprowadzonej obróbki termicznej w temp.  $350^\circ\text{C}$  zaobserwowano znaczny wzrost intensywności pasma odpowiadającego przejściu dipolowo-magnetycznemu  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ , co pozwala wnioskować o wbudowaniu optycznie aktywnych jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w sieć krystaliczną otrzymanych nanokryształów  $\text{GdF}_3$ . Poza zmianą w relacji wzajemnej intensywności pasm odpowiadających przejściom  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  oraz  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  jonów  $\text{Eu}^{3+}$ , przeprowadzonemu procesowi kontrolowanej obróbki cieplnej wyjściowego kserożelu towarzyszyła również zmiana w intensywności pasma związanego z przejściem  ${}^6\text{P}_1 \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$  jonów  $\text{Gd}^{3+}$ , którego maksimum zostało zlokalizowane przy 311 nm. Obecność wskazanego pasma na widmie zarejestrowanym przed procesem obróbki cieplnej wskazuje na niekompletny przebieg transferu energii w kierunku  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ . Po procesie obróbki termicznej zaobserwowano natomiast zanik wskazanego pasma, co sugeruje zwiększenie wydajności transferu energii  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  lub też zwiększenie prawdopodobieństwa przekazania energii wzbudzenia między sąsiadującymi jonami  $\text{Gd}^{3+}$  w sposób bezpromienisty. Zanik wskazanego pasma emisyjnego ma zatem niewątpliwie związek ze znacznym zmniejszeniem odległości między sąsiadującymi jonami  $\text{Gd}^{3+}$  oraz  $\text{Eu}^{3+}$ , co z kolei stanowi konsekwencję utworzenia podczas obróbki cieplnej nanokryształów  $\text{GdF}_3$  oraz częściowego wbudowania jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w sieć krystaliczną. Szczegółowy opis powyższych relacji został przedstawiony w cyklu publikacji poświęconym badaniu transferu energii w układzie spektroskopowym  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  [270-272].

Dalsza analiza właściwości spektroskopowych jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w otrzymanych materiałach zol-żelowych SG-Y/Eu, SG-La/Eu oraz SG-Gd/Eu przed procesem kontrolowanej obróbki cieplnej w temp.  $350^\circ\text{C}$  oraz po jej przeprowadzeniu została uzupełniona o rejestrację krzywych zaniku luminescencji z poziomu wzbudzonego  ${}^5\text{D}_0$  jonów domieszki aktywnej. Krzywe zostały zarejestrowane przy wzbudzeniu badanych kserożeli wiązką promieniowania o długości fali  $\lambda_{\text{exc}} = 393$  nm, natomiast otrzymanych materiałów dwufazowych – promieniowaniem o długości fali  $\lambda_{\text{exc}} = 394$  nm. Wyjątek w tym aspekcie stanowi dwufazowy materiał zawierający nanokryształy  $\text{LaF}_3$  (SG-La/Eu), dla którego krzywe zaniku luminescencji zostały zarejestrowane przy wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali  $\lambda_{\text{exc}} = 397$  nm (Rys. 70).

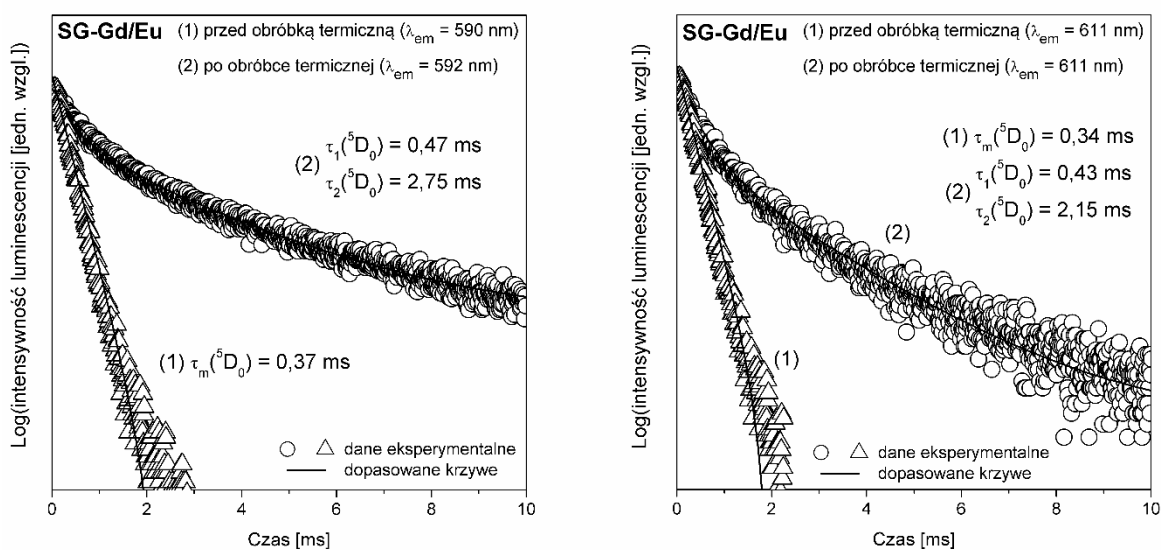


**Rys. 70.** Krzywe zaniku luminescencji z poziomu  $^5D_0$  jonów  $Eu^{3+}$  w materiałach żol-żelowych o składach SG-Y/Eu, SG-La/Eu oraz SG-Gd/Eu.

Krzywe zaniku luminescencji z poziomu  ${}^5D_0$  jonów  $Eu^{3+}$  zarejestrowane dla kserożeli krzemionkowych SG-Y/Eu, SG-La/Eu oraz SG-Gd/Eu wykazują charakter funkcji mono-eksponencjalnych, na podstawie których dla jonów  $Eu^{3+}$  w każdym z materiałów zol-żelowych wyznaczono jeden czas życia ( $\tau({}^5D_0)$ ). Charakter mono-eksponencjalny zarejestrowanych krzywych pozwala wnioskować o obecności jonów  $Eu^{3+}$  w jednym ośrodku relaksacyjnym, jakim jest macierzysta matryca zol-żelowa. Stosunkowo krótkie czasy życia przed procesem kontrolowanej obróbki cieplnej, których wartości wahają się w granicach od 0,19 ms do 0,26 ms, są efektem obecności licznych grup OH w matrycach zol-żelowych, co zostało potwierdzone badaniami spektroskopii w podczerwieni IR-ATR. Efektem procesu kontrolowanej obróbki termicznej kserożeli była zmiana charakteru zarejestrowanych krzywych z funkcji mono-eksponencjalnych na bi-eksponencjalne z dwoma czasami zaniku ( $\tau_1({}^5D_0)$  oraz  $\tau_2({}^5D_0)$ ). Powyższa zmiana charakteru zarejestrowanych krzywych wyraźnie wskazuje na rozproszenie jonów  $Eu^{3+}$  pomiędzy dwa ośrodki relaksacyjne o odmiennych szybkościach zaniku luminescencji, które można utożsamić z otrzymanymi fluorkowymi fazami krystalicznymi typu  $MF_3$  ( $M = Y, La, Gd$ ) oraz matrycami zol-żelowymi. Krótsze składowe  $\tau_1({}^5D_0)$  odpowiadają czasom życia jonów  $Eu^{3+}$ , które pozostały w matrycach amorficznych cechujących się stosunkowo wysokimi energiami drgań wewnątrz szkieletu krzemionkowego. Wartości składowych  $\tau_1({}^5D_0)$  podczas monitorowania pomarańczowej emisji odpowiadającej przejściu dipolowo-magnetycznemu  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  są równe: 0,86 ms (SG-Y/Eu), 0,79 ms (SG-La/Eu) oraz 0,36 ms (SG-Gd/Eu). Z kolei podczas monitorowania czerwonej emisji odpowiadającej przejściu  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  o naturze dipolowo-elektrycznej wyznaczono następujące wartości składowych  $\tau_1({}^5D_0)$ : 0,64 ms (SG-Y/Eu), 0,64 ms (SG-La/Eu), 0,31 ms (SG-Gd/Eu). Dłuższe składowe  $\tau_2({}^5D_0)$  odpowiadają natomiast czasom życia tych jonów  $Eu^{3+}$ , które uległy wbudowaniu w sieci krystaliczne faz fluorkowych  $YF_3$  ( $358\text{ cm}^{-1}$ ),  $LaF_3$  ( $350\text{ cm}^{-1}$ ) oraz  $GdF_3$  ( $360\text{ cm}^{-1}$ ) cechujących się niskimi energiami fononowymi. W oparciu o krzywe zarejestrowane podczas monitorowania pomarańczowej emisji związanej z przejściem  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  wyznaczone wartości składowych  $\tau_2({}^5D_0)$  są równe: 8,14 ms (SG-Y/Eu), 9,76 ms (SG-La/Eu), 2,56 ms (SG-Gd/Eu). Monitorując emisję czerwoną odpowiadającą przejściu elektronowemu  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  wyznaczono następujące wartości składowych  $\tau_2({}^5D_0)$ : 5,80 ms (SG-Y/Eu), 6,21 ms (SG-La/Eu), 1,80 ms (SG-Gd/Eu). Podobnie jak dla materiałów zol-żelowych SG-M/Eu ( $M = Ca, Sr, Ba$ ), dla materiałów SG-Y/Eu, SG-La/Eu oraz SG-Gd/Eu zaobserwowano wydłużenie czasów życia poziomu  ${}^5D_0$  jonów  $Eu^{3+}$  w krzemionkowych matrycach zol-żelowych po wygrzewaniu

porównując z czasami życia wyznaczonymi dla jonów  $\text{Eu}^{3+}$  przed obróbką termiczną. Różnice te są efektem odparowania wody oraz komponentów organicznych, jak również postępującej reakcji polikondensacji matrycy krzemionkowej.

Porównując wartości czasów życia poziomu  $^5\text{D}_0$  jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w otrzymanych materiałach zol-żelowych SG-Y/Eu oraz SG-Gd/Eu zauważono, że deklarowane w literaturze przez innych autorów czasy zaniku luminescencji w materiałach amorficzno-krystalicznych zawierających nanokryształy  $\text{YF}_3$  oraz  $\text{GdF}_3$  są dłuższe. Przed procesem obróbki termicznej szkielek o składzie  $(45\text{SiO}_2-27\text{Al}_2\text{O}_3-16\text{NaF}-12\text{YF}_3):0,1\% \text{Eu}^{3+}$  wyznaczono czas życia poziomu  $^5\text{D}_0$  jonów  $\text{Eu}^{3+}$  na poziomie 6,2 ms, natomiast po obróbce termicznej w temp.  $670^\circ\text{C}$  odnotowano wydłużenie czasu zaniku luminescencji do 11,5 ms [226]. Dla kserożelu o składzie  $(90\text{SiO}_2-10\text{YF}_3):0,1\% \text{Eu}^{3+}$  opisanego przez grupę badawczą A.C. Yanes odnotowano czas życia poziomu  $^5\text{D}_0$  jonów  $\text{Eu}^{3+}$  równy 3 ms. Skutkiem przeprowadzonej w temp.  $675^\circ\text{C}$  obróbki termicznej kserożelu było wydłużenie czasu życia do 10 ms [232]. Prawdopodobną przyczyną dłuższych czasów życia było przeprowadzenie obróbki cieplnej wyjściowych szkielek oraz kserożeli w wyższych temperaturach porównując z zaproponowanymi warunkami wygrzewania otrzymanych kserożeli SG-Y/Eu oraz SG-Gd/Eu. W bieżącej literaturze nie przeprowadzono dotychczas analizy kinetyki zaniku luminescencji jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w żadnym z materiałów amorficzno-krystalicznych zawierających nanokryształy  $\text{LaF}_3$ .



**Rys. 71.** Krzywe zaniku luminescencji z poziomu  $^5\text{D}_0$  jonów  $\text{Eu}^{3+}$  zarejestrowane dla materiału zol-żelowego SG-Gd/Eu po wzbudzeniu wiązką promieniowania o długości fali  $\lambda_{\text{exc}} = 273 \text{ nm}$ .



Dla materiału zol-żelowego SG-Gd/Eu zarejestrowano także krzywe zaniku luminescencji z poziomu  $^5D_0$  jonów  $Eu^{3+}$  przy wzbudzeniu promieniowaniem z zakresu pośredniego ultrafioletu o długości fali  $\lambda_{exc} = 273$  nm (Rys. 71). W efekcie zachodzącego transferu energii  $Gd^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$  zaobserwowano wydłużenie czasów życia w porównaniu z czasami zaniku luminescencji uzyskanymi podczas wzbudzenia badanego materiału SG-Gd/Eu wiązką o długości fali  $\lambda_{exc} = 393$  nm (w przypadku kserożelu) lub  $\lambda_{exc} = 394$  nm (w przypadku materiału dwufazowego). Wówczas czas życia poziomu  $^5D_0$  jonów  $Eu^{3+}$  przed przeprowadzeniem procesu kontrolowanej obróbki termicznej jest równy – zależnie od długości fali monitorowanej emisji –  $\tau(^5D_0) = 0,37$  ms ( $\lambda_{em} = 590$  nm) lub  $\tau(^5D_0) = 0,34$  ms ( $\lambda_{em} = 611$  nm). W oparciu o zarejestrowane krzywe po przeprowadzonym procesie wygrzewania wyznaczono następujące wartości czasów życia:  $\tau_1(^5D_0) = 0,47$  ms oraz  $\tau_2(^5D_0) = 2,75$  ms ( $\lambda_{em} = 590$  nm) lub  $\tau_1(^5D_0) = 0,43$  ms oraz  $\tau_2(^5D_0) = 2,15$  ms ( $\lambda_{em} = 611$  nm). Wskazane wydłużenie czasów życia luminescencji jest prawdopodobnie spowodowane udziałem metastabilnego poziomu  $^6P_{7/2}$  jonów  $Gd^{3+}$  w procesie przekazania energii wzbudzenia optycznie aktywnym jonom  $Eu^{3+}$ . Podobną relację związaną z wydłużeniem czasów życia poziomu  $^5D_0$  jonów  $Eu^{3+}$  wskutek zachodzącego transferu energii odnotowano również dla kserożeli o składzie  $(80SiO_2-20GdF_3):0,5\%Eu^{3+}$  oraz  $(90SiO_2-10GdF_3):0,5\%Eu^{3+}$ , a także otrzymanych po obróbce termicznej w temp.  $550^\circ C$  materiałów dwufazowych zawierających nanokryształy  $GdF_3$  (wartości czasów życia zostały zestawione w Tabeli 15) [235].

Na podstawie analizy wartości współczynnika R/O oraz wartości czasów zaniku luminescencji z poziomu  $^5D_0$  przeprowadzona została ocena efektywności wbudowania jonów  $Eu^{3+}$  w sieci krystaliczne faz fluorkowych  $YF_3$ ,  $LaF_3$  oraz  $GdF_3$ . Zestawienie wybranych właściwości charakteryzujących otrzymane materiały dwufazowe SG-Y/Eu, SG-La/Eu oraz SG-Gd/Eu przedstawiono w Tabeli 28.

**Tabela 28.** Wybrane właściwości otrzymanych materiałów amorficzno-krystalicznych SG-Y/Eu, SG-La/Eu oraz SG-Gd/Eu.

Parametr	Dwufazowe materiały amorficzno-krystaliczne		
	SG-Y/Eu	SG-La/Eu	SG-Gd/Eu
R/O	0,66	0,78	0,89
czasy życia poziomu $^5D_0$	0,86 ms ( $\tau_1$ ) 8,14 ms ( $\tau_2$ )	0,79 ms ( $\tau_1$ ) 9,76 ms ( $\tau_2$ )	0,36 ms ( $\tau_1$ ) 2,56 ms ( $\tau_2$ )
energia fononowa fazy krystalicznej	358 cm <sup>-1</sup>	350 cm <sup>-1</sup>	360 cm <sup>-1</sup>
promień jonowy kationu M <sup>3+</sup>	1,02 Å	1,16 Å	1,05 Å
średnia wielkość nanokryształów	15,4 nm	8,1 nm	6,3 nm

Zważywszy na fakt, że maksymalne energie fononowe faz fluorkowych są porównywalne, ich wpływ na różnice w wartościach czasów życia luminescencji można uznać za nieznaczny. Wydłużenie czasów zaniku luminescencji w materiałach SG-Y/Eu, SG-La/Eu oraz SG-Gd/Eu związane jest zatem ze stopniem efektywności wbudowania jonów Eu<sup>3+</sup> w sieci krystaliczne faz fluorkowych. Najdłuższe czasy życia zarejestrowano dla materiału zol-żelowego zawierającego nanokryształy LaF<sub>3</sub> (SG-La/Eu), nieco krótsze dla materiału z rozproszonymi w matrycy amorficznej nanokryształami YF<sub>3</sub> (SG-Y/Eu), najkrótsze natomiast dla materiału zawierającego nanokryształy GdF<sub>3</sub> (SG-Gd/Eu). W oparciu o powyższe relacje stwierdzono, że najkorzystniejsze wbudowanie jonów Eu<sup>3+</sup> w sieć fazy krystalicznej osiągnięto dla materiału SG-La/Eu, nieco mniej efektywne dla materiału SG-Y/Eu, natomiast najmniej efektywne dla materiału zol-żelowego SG-Gd/Eu. Nie stwierdzono zatem zależności między stopniem dopasowania promienia jonowego Eu<sup>3+</sup> (1,07 Å) a promieniami jonowymi poszczególnych kationów metali M<sup>3+</sup> (Y<sup>3+</sup>: 1,02 Å, La<sup>3+</sup>: 1,16 Å, Gd<sup>3+</sup>: 1,05 Å). Prawdopodobną przyczyną zwiększonej tendencji do wbudowania jonów Eu<sup>3+</sup> w sieć krystaliczną fazy LaF<sub>3</sub> - mimo najmniej korzystnego dopasowania promieni jonowych - jest utworzenie między Eu<sup>3+</sup> a otaczającymi go anionami fluorkowymi wiązań o silniejszym charakterze jonowym, gdyż liczba koordynacyjna wokół jonów metalu w fazie LaF<sub>3</sub> krystalizującej w układzie heksagonalnym jest większa (LK = 11) w stosunku do faz YF<sub>3</sub> oraz GdF<sub>3</sub> krystalizujących w układzie romboidalnym (LK = 9). Z drugiej jednak strony widoczny brak zależności między dopasowaniem promieni jonowych kationów M<sup>3+</sup> (M = Y, La, Gd) oraz Eu<sup>3+</sup> a efektywnością wbudowania domieszki optycznie aktywnej w sieci macierzystych faz krystalicznych MF<sub>3</sub> może świadczyć o ilości powstających frakcji krystalicznych podczas

procesu kontrolowanej obróbki termicznej kserożeli. Interpretacja uzyskanych danych pozwala zatem wnioskować o utworzeniu największej ilości frakcji krystalicznej fazy  $\text{LaF}_3$  zwiększając prawdopodobieństwo wbudowania jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w sieć krystaliczną (mimo największej różnicy promieni jonowych kationów  $\text{La}^{3+}$ : 1,16 Å oraz  $\text{Eu}^{3+}$ : 1,07 Å odnotowano najdłuższe czasy życia poziomu wzbudzonego  $^5\text{D}_0$ ). Tym samym można wnioskować o utworzeniu najmniejszej ilości frakcji krystalicznej  $\text{GdF}_3$  spośród otrzymanych nanokryształów typu  $\text{MF}_3$ , o czym świadczą odnotowane najkrótsze czasy życia poziomu  $^5\text{D}_0$  jonów  $\text{Eu}^{3+}$ , mimo najmniejszej różnicy w wartościach promieni jonowych  $\text{Gd}^{3+}$ : 1,05 Å i  $\text{Eu}^{3+}$ : 1,07 Å. Zależność związana z efektywnością wbudowania optycznie aktywnych jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w sieci krystalicznej faz  $\text{MF}_3$  nie znalazła odzwierciedlenia w spadku wartości współczynnika R/O wyznaczonych po obróbce termicznej materiałów zol-żelowych SG-Y/Eu, SG-La/Eu oraz SG-Gd/Eu. Mając na uwadze wyższy stopień symetrii wokół kationu metalu w sieci krystalicznej  $\text{LaF}_3$  krystalizującej w układzie heksagonalnym (symetria  $C_{2v}$ ) w porównaniu z fazami  $\text{YF}_3$  oraz  $\text{GdF}_3$  krystalizującymi w układzie rombowym (symetria  $C_s$ ), największego spadku współczynnika R/O spodziewano się dla materiału SG-La/Eu. Z uwagi na fakt, że wyznaczone współczynniki stanowią wypadkową współczynnika R/O jonów  $\text{Eu}^{3+}$  zlokalizowanych w nanokryształach fluorkowych i pozostałych jonów  $\text{Eu}^{3+}$  znajdujących się w amorficznych matrycach krzemionkowych, brak zachowania spodziewanej zależności w wartościach współczynnika R/O po obróbce termicznej można wytłumaczyć różnicami w asymetrii lokalnego otoczenia wokół jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w matrycach krzemionkowych. Wówczas mimo wyższego stopnia symetrii wokół jonów aktywatora znajdujących się w sieci krystalicznej faz fluorkowych, asymetria lokalnego otoczenia wokół pozostałych jonów domieszki aktywnej w matrycy krzemionkowej może niejako „maskować” wzajemną relację intensywności pasm  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  oraz  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  właściwą dla jonów  $\text{Eu}^{3+}$  wbudowanych w nanokryształy fluorkowe i utrudniać interpretację wypadkowego współczynnika R/O. Można wówczas wnioskować, że w przypadku materiału SG-La/Eu po przeprowadzonej obróbce termicznej stopień asymetrii lokalnego otoczenia wokół jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w matrycy krzemionkowej jest największy, dlatego też wypadkowy współczynnik przyjął pośrednią wartość 0,78 na tle współczynników R/O wyznaczonych dla materiałów SG-Y/Eu (0,66) oraz SG-Gd/Eu (0,89). Stwierdzono ponadto brak wpływu wielkości otrzymanych nanokryształów fluorkowych na efektywność wbudowania się optycznie aktywnych jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w ich sieci krystaliczne.

## 5. Podsumowanie i wnioski

---

W ramach niniejszej pracy doktorskiej otrzymano, a także scharakteryzowano domieszkowane optycznie aktywnymi jonami  $\text{Eu}^{3+}$  dwufazowe materiały zol-żelowe z rozproszonymi w matrycach amorficznych nanokryształami typu  $\text{MF}_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) oraz  $\text{MF}_3$  ( $M = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$ ). Głównym celem przeprowadzonych badań była detekcja nanokryształów fluorkowych uzyskanych w wyniku kontrolowanej obróbki termicznej kserożeli krzemionkowych, jednak charakterystyka właściwości otrzymanych materiałów została przeprowadzona na każdym z etapów transformacji zol-żel, począwszy od wyjściowych zoli krzemionkowych otrzymanych bezpośrednio po syntezie.

1. W celu określenia zmian strukturalnych zachodzących w obrębie matrycy krzemionkowej podczas ewolucji ciekłych zoli w kserożele przebiegającej w temp.  $35^\circ\text{C}$ , zarejestrowano widma IR-ATR w zakresie MIR w kolejnych interwałach czasowych. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono sukcesywne odparowanie lotnych komponentów (wody, alkoholu etylowego, kwasu octowego, nadmiaru wprowadzonego kwasu trifluorooctowego), a także postępujący przebieg reakcji polikondensacji sugerujący stopniową rozbudowę sieci krzemionkowej. Zmiany w profilu zarejestrowanych widm w podczerwieni wyraźnie świadczą o dynamicznym charakterze otrzymanych materiałów zol-żelowych, szczególnie widocznym w okresie trzech tygodni od syntezy. W efekcie suszenia prowadzonego przez 7 kolejnych tygodni stwierdzono brak znaczących zmian w ubytku masy badanych materiałów zol-żelowych oraz brak zmian w profilu zarejestrowanych widm w podczerwieni, a otrzymane wówczas materiały poddano dalszym badaniom.
2. W oparciu o wyniki badań skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC dla otrzymanych materiałów zol-żelowych określono zakres temperatur związanych z rozkładem termicznym trifluorooctanów oraz krystalizacją faz fluorkowych. Temperatury przemian fazowych zidentyfikowano w zakresie od  $292^\circ\text{C}$  do  $319^\circ\text{C}$ . Ponadto na podstawie przeprowadzonej analizy termogravimetrycznej TG ustalono, że badane materiały zol-żelowe cechują się dobrą stabilnością termiczną w temperaturze bliskiej  $350^\circ\text{C}$ , którą wybrano do przeprowadzenia procesu kontrolowanej obróbki termicznej kserożeli. Przeprowadzone badania spektroskopii w podczerwieni IR-ATR materiałów zol-żelowych poddanych

- obróbce termicznej potwierdziły usunięcie z porów sieci krzemionkowej pozostałości wody oraz komponentów organicznych, jak również postępujący przebieg reakcji polikondensacji.
3. Badania rentgenowskiej analizy fazowej potwierdziły krystalizację faz fluorkowych w skali nanometrycznej podczas obróbki termicznej kserozeli w zaproponowanych warunkach temperatury i czasu (350°C, 10 godz.). W oparciu o równanie Scherrera obecność najmniejszych nanokryształów fluorkowych stwierdzono w strukturze dwufazowego materiału amorficzno-krystalicznego zawierającego nanokrystały  $GdF_3$  (średnia wielkość kryształitów: 6,3 nm). Obecność największych nanokryształów fluorkowych zaobserwowano natomiast dla materiału dwufazowego zawierającego nanokrystały  $YF_3$  (średnia wielkość kryształitów: 15,4 nm). W efekcie częściowego wbudowania optycznie aktywnych trójwartościowych jonów  $Eu^{3+}$  w sieci krystaliczne macierzystych faz fluorkowych typu  $MF_2$  (M = Ca, Sr, Ba) oraz  $MF_3$  (M = Y, La, Gd) zaobserwowano niewielkie przesunięcie kątowe zarejestrowanych linii dyfrakcyjnych w stosunku do dyfraktogramów wzorcowych poszczególnych faz fluorkowych.
  4. Na podstawie zdjęć mikroskopowych stwierdzono obecność jednorodnie rozproszonych nanokryształów fluorkowych  $CaF_2$  o kształcie sferycznym w krzemionkowej matrycy zol-żelowej. Kształt sferyczny stwierdzono również dla nanokryształów fluorkowych  $SrF_2$ , jednak zaobserwowano odstępstwa od ich jednorodnej dystrybucji, które ostatecznie wykazały tendencję do skupiania się w określonych obszarach matrycy zol-żelowej. Jednocześnie potwierdzono, że w warunkach przeprowadzonej obróbki termicznej nanokrystały fluorkowe  $BaF_2$  wykazały tendencję do utworzenia aglomeratów. Ustalono, że wzrastająca różnica promieni jonowych prawdopodobnie sprzyja powstawaniu defektów sieci krystalicznej, powstających wskutek kompensacji ładunku elektrostatycznego podczas podstawiania kationów  $M^{2+}$  w macierzystych sieciach krystalicznych faz fluorkowych trójwartościowymi jonami  $Eu^{3+}$ , zwiększając tym samym tendencję do tworzenia aglomeratów.
  5. Wysokorozdzielcze zdjęcia mikroskopowe materiałów dwufazowych zawierających nanokrystały fluorkowe  $YF_3$ ,  $LaF_3$  oraz  $GdF_3$  ujawniły obecność jednorodnie rozproszonych kryształitów w amorficznych matrycach. Mając na uwadze fakt, że wbudowanie trójwartościowych jonów  $Eu^{3+}$  w sieci krystaliczne

- faz fluorkowych  $\text{MF}_3$  (gdzie  $M = \text{Y, La, Gd}$ ) odbywa się bez kompensacji ładunku, nie zaobserwowano tendencji do tworzenia aglomeratów.
6. Efektem przeprowadzonej obróbki termicznej kserożeli były znaczące zmiany w profilu luminescencyjnym optycznie aktywnych jonów  $\text{Eu}^{3+}$ . Na podstawie znacznego spadku wartości współczynnika R/O po procesie wygrzewania oraz widocznego rozszczepienia pasm emisyjnych stwierdzono częściowe wbudowanie jonów aktywatora w sieci krystaliczne otrzymanych nanokryształów fluorkowych typu  $\text{MF}_2$  (gdzie  $M = \text{Ca, Sr, Ba}$ ) oraz  $\text{MF}_3$  (gdzie  $M = \text{Y, La, Gd}$ ). Ponadto przeprowadzonemu procesowi obróbki termicznej towarzyszyła zmiana charakteru zarejestrowanych krzywych zaniku luminescencji z poziomu  $^5\text{D}_0$  jonów  $\text{Eu}^{3+}$  z mono-eksponencjalnych (kserożele) na bi-eksponencjalne (materiały dwufazowe), wskazując tym samym na rozproszenie jonów domieszki aktywnej między zol-żelowe matryce amorficzne a nanokryształy fluorkowe. Stosunkowo krótkie czasy życia poziomu  $^5\text{D}_0$  przed procesem obróbki cieplnej są efektem obecności licznych grup OH w badanych matrycach zol-żelowych.
  7. Analizując czasy zaniku luminescencji z poziomu  $^5\text{D}_0$  jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w dwufazowych materiałach zol-żelowych zawierających nanokryształy  $\text{MF}_2$  (gdzie  $M = \text{Ca, Sr, Ba}$ ) stwierdzono wyraźną zależność między wydłużeniem składowej  $\tau_2(^5\text{D}_0)$  (SG-Ca/Eu: 12,91 ms, SG-Sr/Eu: 8,25 ms, SG-Ba/Eu: 4,62 ms podczas monitorowania emisji odpowiadającej przejściu  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ), a stopniem dopasowania promienia jonowego domieszki aktywnej z promieniami jonowymi kationów metali  $M^{2+}$  tworzących sieci krystaliczne macierzystych kryształów. Wskazana tendencja ma niewątpliwie związek z efektywnością wbudowania jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w nanokryształy fluorkowe  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  oraz  $\text{BaF}_2$ . Mimo najefektywniejszego wbudowania jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w nanokryształy  $\text{CaF}_2$ , dla wskazanego materiału dwufazowego wyznaczono relatywnie największą wartość współczynnika R/O (SG-Ca/Eu: 0,51; SG-Sr/Eu: 0,30; SG-Ba/Eu: 0,34). Efekt ten jest prawdopodobnie spowodowany silniejszym zaburzeniem lokalnej symetrii w sieci krystalicznej nanokryształów  $\text{CaF}_2$  wynikającym z kompensacji największego nadmiaru dodatniego ładunku elektrostatycznego.
  8. Na podstawie analizy wartości składowej czasów życia  $\tau_2(^5\text{D}_0)$  wyznaczonych dla materiałów dwufazowych zawierających nanokryształy  $\text{YF}_3$ ,  $\text{LaF}_3$  oraz  $\text{GdF}_3$  (SG-Y/Eu: 8,14 ms, SG-La/Eu: 9,76 ms, SG-Gd/Eu: 2,56 ms podczas monitorowania emisji odpowiadającej przejściu  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ), najefektywniejsze

wbudowanie jonów domieszki aktywnej stwierdzono dla materiału zol-żelowego zawierającego nanokryształy  $\text{LaF}_3$  mimo największej różnicy w promieniach jonowych  $\text{La}^{3+}$  oraz  $\text{Eu}^{3+}$ . Prawdopodobną przyczyną zwiększonej tendencji do wbudowania jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w sieć krystaliczną heksagonalnej fazy  $\text{LaF}_3$  jest wyższa liczba koordynacyjna wokół jonów metalu ( $\text{LK} = 11$ ) w stosunku do faz  $\text{YF}_3$  oraz  $\text{GdF}_3$  krystalizujących w układzie rombowym ( $\text{LK} = 9$ ). Inna przyczyna tłumacząca powyższą obserwację może mieć swoje źródło w ilości powstających frakcji krystalicznych podczas kontrolowanej obróbki termicznej kserożeli. Taka interpretacja uzyskanych danych pozwala wnioskować o utworzeniu największej ilości frakcji fluorkowej fazy krystalicznej  $\text{LaF}_3$ , zwiększając tym samym prawdopodobieństwo wbudowania jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w sieć krystaliczną. Nie zaobserwowano jednak zależności między wartościami czasów życia poziomu  $^5\text{D}_0$  a wartościami współczynnika intensywności luminescencji R/O (SG-Y/Eu: 0,66; SG-La/Eu: 0,78; SG-Gd/Eu: 0,89), co prawdopodobnie ma związek ze zróżnicowanym stopniem asymetrii lokalnego otoczenia wokół jonów  $\text{Eu}^{3+}$  znajdujących się w matrycach krzemionkowych.

## 6. Literatura

---

- [1] P.P. Fedorov, A.A. Luginina, S.V. Kuznetsov, V.V. Osiko, Nanofluorides, *Journal of Fluorine Chemistry* **132** (2011) 1012-1039.
- [2] J. Hong, L. Zhang, Y. Hang, M. Xu, Spectroscopic and thermal characterizations of Yb:LaF<sub>3</sub> single crystal, *Optical Materials* **60** (2016) 128-131.
- [3] M.F. Joubert, Y. Guyot, B. Jacquier, J.P. Chaminade, A. Garcia, Fluoride crystals and high lying excited states of rare earth ions, *Journal of Fluorine Chemistry* **107** (2001) 235-240.
- [4] C. dos S. Bezerra, M.E.G. Valerio, Structural and optical study of CaF<sub>2</sub> nanoparticles produced by a microwave-assisted hydrothermal method, *Physica B* **501** (2016) 106-112.
- [5] A.J. Stevenson, H. Serier-Brault, P. Gredin, M. Mortier, Fluoride materials for optical applications: Single crystals, ceramics, glasses, and glass-ceramics, *Journal of Fluorine Chemistry* **132** (2011) 1165-1173.
- [6] H. Luo, Z. Guan, Z. He, W. Huang, W. Zhang, R. Niu, C. Yao, Y. Yang, H. Zhang, Z. Zhang, Investigation on growth and defects of Ho<sup>3+</sup>:BaY<sub>2</sub>F<sub>8</sub> crystals grown by Czochralski method, *Journal of Alloys and Compounds* **648** (2015) 803-808.
- [7] J.M. Ko, S. Tozawa, A. Yoshikawa, K. Inaba, T. Shishido, T. Oba, Y. Oyama, T. Kuwabara, T. Fukuda, Czochralski growth of UV-grade CaF<sub>2</sub> single crystals using ZnF<sub>2</sub> additive as scavenger, *Journal of Crystal Growth* **222** (2001) 243-248.
- [8] A. Bensalah, M. Ito, Y. Guyot, C. Goutaudier, A. Jouini, A. Brenier, H. Sato, T. Fukuda, G. Boulon, Spectroscopic properties and quenching processes of Yb<sup>3+</sup> in Fluoride single crystals for laser applications, *Journal of Luminescence* **122-123** (2007) 444-446.
- [9] H.I. Elswie, Z.Ž. Lazarević, V. Radojević, M. Gilić, M. Rabasović, D. Šević, N.Ž. Romčević, The Bridgman Method Growth and Spectroscopic Characterization of Calcium Fluoride Single Crystals, *Science of Sintering* **48** (2016) 333-341.
- [10] J. Tan, X. Jin, Monodisperse, colloidal and luminescent calcium fluoride nanoparticles via a citrate-assisted hydrothermal route, *Journal of Colloid and Interface Science* **531** (2018) 444-450.
- [11] T. Zhou, X. Jiang, C. Zhong, X. Tang, S. Ren, Y. Zhao, M. Liu, X. Lai, J. Bi, D. Gao, Hydrothermal synthesis of controllable size, morphology and optical properties of β-NaGdF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> microcrystals, *Journal of Luminescence* **175** (2016) 1-8.
- [12] P.P. Fedorov, M.N. Mayakova, S.V. Kuznetsov, V.V. Voronov, R.P. Ermakov, K.S. Samarina, A.I. Popov, V.V. Osiko, Co-precipitation of yttrium and barium fluorides from aqueous solutions, *Materials Research Bulletin* **47** (2012) 1749-1799.
- [13] W. Ye, X. Liu, Q. Huang, Z. Zhou, G. Hu, Co-precipitation synthesis and self-reduction of CaF<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> nanoparticles using different surfactants, *Materials Research Bulletin* **83** (2016) 428-433.
- [14] M. Lv, X. Li, Crystal transition control of NaYF<sub>4</sub> upconversion microcrystals through addition of Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, *Materials and Design* **88** (2015) 514-519.
- [15] X. Zhang, Z. Quan, J. Yang, P. Yang, H. Lian, J. Lin, Solvothermal synthesis of well-dispersed NaMgF<sub>3</sub> nanocrystals and their optical properties, *Journal of Colloid and Interface Science* **329** (2009) 103-106.
- [16] M. Gunaseelan, S. Yamini, G.A. Kumar, J. Senthilselvan, Highly efficient upconversion luminescence in hexagonal NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup> nanocrystals synthesized by a novel reverse microemulsion method, *Optical Materials* **75** (2018) 174-186.
- [17] D. Kumar, S. Verma, K. Verma, S. Som, V. Kumar, H.C. Swart, Enhanced upconversion study of Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> codoped NaYF<sub>4</sub> phosphors synthesized by the reverse microemulsion method, *Ceramics International* **44** (2018) 13649-13653.



- [18] X. Wang, Y. Bu, Y. Xiao, C. Kan, D. Lu, X. Yan, Size and shape modifications, phase transition, and enhanced luminescence of fluoride nanocrystals induced by doping, *Journal of Materials Chemistry C* **1** (2013) 3158-3166.
- [19] C. Li, J. Yang, P. Yang, H. Lian, J. Lin, Hydrothermal Synthesis of Lanthanide Fluorides LnF<sub>3</sub> (Ln = La to Lu) Nano-/Microcrystals with Multifunctional Structures and Morphologies, *Chemistry of Materials* **20** (2008) 4317-4326.
- [20] C. Li, Z. Quan, P. Yang, S. Huang, H. Lian, J. Lin, Shape-Controllable Synthesis and Upconversion Properties of Lutetium Fluoride (doped with Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>) Microcrystals by Hydrothermal Process, *The Journal of Physical Chemistry C* **112** (2008) 13395-13404.
- [21] J. Wang, K. Li, Y. Zhao, Z. Zhu, Controlled synthesis and luminescence properties of lanthanide-doped β-NaYF<sub>4</sub> microcrystals, *Journal of Rare Earths*, **33** (4) (2015) 339-345.
- [22] P.P. Fedorov, A.A. Luginina, A.I. Popov, Transparent oxyfluoride glass ceramics, *Journal of Fluorine Chemistry* **172** (2015) 22-50.
- [23] C. Cao, S. Guo, B.K. Moon, B.C. Choi, J.H. Jeong, Eu<sup>3+</sup> concentration dependent optical properties and energy transfer from host Gd<sup>3+</sup> to Eu<sup>3+</sup> in GdF<sub>3</sub> nanocrystals, *Solid State Sciences* **19** (2013) 99-103.
- [24] S. Chen, S. Zhao, F. Zheng, C. Zhang, L. Huang, S. Xu, Enhanced up-conversion luminescence of Er<sup>3+</sup>:LaOF oxyfluoride borosilicate glass ceramics, *Ceramics International* **39** (2013) 2909-2913.
- [25] G. Kriek, A. Sarakovskis, M. Springis, Upconversion luminescence of a transparent glass ceramics with hexagonal Na(Gd,Lu)F<sub>4</sub> nanocrystals, *Journal of Alloys and Compounds* **694** (2017) 952-958.
- [26] Z. Zhao, C. Liu, Y. Jiang, J. Zhang, H. Tao, J. Han, X. Zhao, J. Heo, Infrared emission from Er<sup>3+</sup>/Y<sup>3+</sup> co-doped oxyfluoride glass-ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids* **404** (2014) 37-42.
- [27] C. Zhang, S. Zhao, D. Deng, L. Huang, Y. Tian, S. Xu, Influence of LaF<sub>3</sub> on the crystallization and luminescence of Eu<sup>3+</sup>-doped oxyfluoride glass ceramics, *Ceramics International* **40** (2014) 2737-2740.
- [28] L. Xiao, W. Wang, H. Gao, Z. Hu, Y. Mao, Synthesis and optical properties of Bi<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped transparent oxyfluoride glass-ceramics, *Ceramics International* **41** (2015) 10137-10141.
- [29] W. Wang, H. Gao, Y. Mao, Highly matched spectrum needed for photosynthesis in Ce<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> tri-doped oxyfluoride glass ceramics, *Journal of Alloys and Compounds* **648** (2015) 75-78.
- [30] J.K. Cao, W.P. Chen, L.P. Chen, X.Y. Sun, H. Guo, Synthesis and characterization of BaLuF<sub>5</sub>:Tb<sup>3+</sup> oxyfluoride glass ceramics as nanocomposite scintillator for X-ray imaging, *Ceramics International* **42** (2016) 17834-17838.
- [31] G. Kawamura, R. Yoshimura, K. Ota, S.Y. Oh, H. Muto, T. Hayakawa, A. Matsuda, Extraction of Nd<sup>3+</sup>-doped LiYF<sub>4</sub> phosphor from sol-gel-derived oxyfluoride glass ceramics by hydrofluoric acid treatment, *Optical Materials* **35** (2013) 1879-1881.
- [32] M. Secu, C.E. Secu, Up-conversion luminescence of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped LiYF<sub>4</sub> nanocrystals in sol-gel derived oxyfluoride glass-ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids* **426** (2015) 78-82.
- [33] C.E. Secu, R.F. Negrea, M. Secu, Eu<sup>3+</sup> probe ion for rare-earth dopant site structure in sol-gel derived LiYF<sub>4</sub> oxyfluoride glass-ceramic, *Optical Materials* **35** (2013) 2456-2460.
- [34] Y. Jiang, J. Fan, B. Jiang, X. Mao, C. Zhou, L. Zhang, Structure and optical properties of transparent Er<sup>3+</sup>-doped CaF<sub>2</sub>-silica glass ceramic prepared by controllable sol-gel method, *Ceramics International* **42** (2016) 9571-9576.
- [35] T.-W. Kuo, T.-M. Chen, Synthesis and luminescence of Ca<sub>4</sub>YO(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> for fluorescent lamp application, *Optical Materials* **32** (2010) 882-885.
- [36] B. Julián, R. Corberán, E. Cordoncillo, P. Escribano, B. Viana, C. Sanchez, Synthesis and optical properties of Eu<sup>3+</sup>-doped inorganic-organic hybrid materials based on siloxane networks, *Journal of Materials Chemistry* **14** (2004) 3337-3343.

- [37] Y. Zhang, L. Xiong, X. Li, J. Guo, Z. Wang, Luminescence investigation of  $\text{Eu}^{3+}$  activated molybdates red phosphors and their applications in near-UV light-emitting diodes, *Materials Science and Engineering B* **177** (2012) 341-344.
- [38] K. Binnemans, Interpretation of europium(III) spectra, *Coordination Chemistry Reviews* **295** (2015) 1-45.
- [39] V. Lavín, U.R. Rodríguez-Mendoza, I.R. Martín, V.D. Rodríguez, Optical spectroscopy analysis of the  $\text{Eu}^{3+}$  ions local structure in calcium diborate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* **319** (2003) 200-216.
- [40] M. Ferrari, G.C. Righini, Glass-Ceramic Materials for Guided-Wave Optics, *International Journal of Applied Glass Science* **6** (3) (2015) 240-248.
- [41] W. Höland, G.H. Beall, Handbook of Advanced Ceramics (Second Edition): Materials, Applications, Processing, and Properties, Chapter 5.1 - Glass ceramics, Academic Press, 2013, 371-381.
- [42] H. Bach, D. Krause, Low Thermal Expansion Glass Ceramics (Second Edition): W. Pannhorst, 1. Overview, Springer, 2005, 1-13.
- [43] S. Sanyal, M. Shukla, N. Dandapat, S. Ghosh, In vitro evaluation of bioactive glass ceramic coating for application on Ti6Al4V based biomedical implants, *Journal of Non-Crystalline Solids* **500** (2018) 22-29.
- [44] S. Gali, K. Ravikumar, B.V.S. Murthy, B. Basu, Zirconia toughened mica glass ceramics for dental restorations, *Dental Materials* **34** (2018) e36-e45.
- [45] S.A. Saadaldin, S.J. Dixon, D.O. Costa, A.S. Rizkalla, Synthesis of bioactive and machinable miserite glass-ceramics for dental implant applications, *Dental Materials* **29** (2013) 645-655.
- [46] H.K. Dan, J. Qiu, D. Zhou, R. Wang, Broadband near-infrared emission and energy transfer in Nd,Bi co-doped transparent silicate glass-ceramics for optical amplifiers, *Optical Materials* **85** (2018) 517-522.
- [47] S. Berneschi, S. Soria, G.C. Righini, G. Alombert-Goget, A. Chiappini, A. Chiasera, Y. Jestin, M. Ferrari, S. Guddala, E. Moser, S.N.B. Bhaktha, B. Boulard, C.D. Arfuso, S. Turrell, Rare-earth-activated glass-ceramic waveguides, *Optical Materials* **32** (2010) 1644-1647.
- [48] W.J. Zhang, Q.J. Chen, J.P. Zhang, Q. Qian, Q.Y. Zhang, L. Wondraczek, Enhanced NIR emission from nanocrystalline  $\text{LaF}_3:\text{Ho}^{3+}$  germanate glass ceramics for E-band optical amplification, *Journal of Alloys and Compounds* **541** (2012) 323-327.
- [49] W.J. Zhang, J.P. Zhang, Z. Wang, W.C. Wang, Q.Y. Zhang, Spectroscopic and structural characterization of transparent fluorogermanate glass ceramics with  $\text{LaF}_3:\text{Tm}^{3+}$  nanocrystals for optical amplifications, *Journal of Alloys and Compounds* **634** (2015) 122-129.
- [50] A. Bouajaj, S. Belmokhtar, M.R. Britel, C. Armellini, B. Boulard, F. Belluomo, A. Di Stefano, S. Polizzi, A. Lukowiak, M. Ferrari, F. Enrichi,  $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped silica-hafnia glass and glass-ceramic waveguides to improve the efficiency of photovoltaic solar cells, *Optical Materials* **52** (2016) 62-68.
- [51] F. Enrichi, C. Armellini, S. Belmokhtar, A. Bouajaj, A. Chiappini, M. Ferrari, A. Quandt, G.C. Righini, A. Vomiero, L. Zur, Visible to NIR downconversion process in  $\text{Tb}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  codoped silica-hafnia glass and glass-ceramic sol-gel waveguides for solar cells, *Journal of Luminescence* **193** (2018) 44-50.
- [52] G. Alombert-Goget, C. Armellini, S. Berneschi, A. Chiappini, A. Chiasera, M. Ferrari, S. Guddala, E. Moser, S. Pelli, D.N. Rao, G.C. Righini,  $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-activated Silica-Hafnia glass ceramic waveguides, *Optical Materials* **33** (2010) 227-230.
- [53] P. Song, P. Zhu, C. Zhang,  $\text{Sm}^{3+}$ - $\text{Ce}^{3+}$ -doped glass-ceramic waveguide as reduced ultraviolet light induced degradation and improved photon harvesting for perovskite solar cells, *Journal of Alloys and Compounds* **731** (2018) 1009-1013.

- [54] F.T. Aquino, J.L. Ferrari, S.J.L. Ribeiro, A. Ferrier, P. Goldner, R.R. Gonçalves, Broadband NIR emission in novel sol-gel Er<sup>3+</sup>-doped SiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass ceramic planar waveguides for photonic applications, *Optical Materials* **35** (2013) 387-396.
- [55] Y. Jestin, C. Armellini, A. Chiasera, A. Chiappini, M. Ferrari, Low-loss optical Er<sup>3+</sup>-activated glass-ceramics planar waveguides fabricated by bottom-up approach, *Applied Physics Letters* **91** (2007) 071909, 3 str.
- [56] V.K. Tikhomirov, K. Driesen, C. Görller-Walrand, M. Mortier, Broadband telecommunication wavelength emission in Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup> co-doped nano-glass-ceramics, *Optics Express* **15** (15) (2007) 9535-9540.
- [57] D. Chen, W. Xiang, X. Liang, J. Zhong, H. Yu, M. Ding, H. Lu, Z. Ji, Advances in transparent glass-ceramics phosphors for white light-emitting diodes – A review, *Journal of the European Ceramic Society* **35** (2015) 859-869.
- [58] I. Koseva, P. Tzvetkov, P. Ivanov, A. Yordanova, V. Nikolov, Terbium and europium co-doped NaAlSiO<sub>4</sub> nano glass-ceramics for LED application, *Optik* **137** (2017) 45-50.
- [59] D. Chen, Y. Chen, Transparent Ce<sup>3+</sup>:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> glass ceramic for organic-resin-free white-light-emitting diodes, *Ceramics International* **40** (2014) 15325-15329.
- [60] W. Zhang, Y. Zhang, S. Ouyang, Z. Zhang, H. Xia, Enhanced luminescent properties of Sm<sup>3+</sup> doped glass ceramics - as potential red-orange phosphor for white light-emitting diodes, *Materials Letters* **160** (2015) 459-462.
- [61] L.-Q. Yao, G.-H. Chen, T. Yang, S.-C. Cui, Z.-C. Li, Y. Yang, Energy transfer, tunable emission, and optical thermometry in Tb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> co-doped transparent NaCaPO<sub>4</sub> glass ceramics, *Ceramics International* **42** (2016) 13086-13090.
- [62] W. Xu, Y. Hu, Z. Jin, L. Zheng, Z. Zhang, W. Cao, Anti-Stokes excited Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped oxyfluoride glass ceramic for luminescence thermometry, *Journal of Luminescence* **203** (2018) 401-408.
- [63] D. Chen, M. Xu, S. Liu, X. Li, Eu<sup>2+</sup>/Eu<sup>3+</sup> dual-emitting glass ceramic for self-calibrated optical thermometry, *Sensors and Actuators B* **246** (2017) 756-760.
- [64] R. Kumar, A.R. Molla, A. Chakrabarti, A. Tarafder, Eu<sup>3+</sup>-doped transparent potassium lanthanum silicate (KLaSiO<sub>4</sub>) glass-ceramic nanocomposites: Synthesis, properties and applications, *Journal of the European Ceramic Society* **38** (2018) 2639-2648.
- [65] G. Lee, N. Savage, B. Wagner, Y. Zhang, B. Jacobs, H. Menkara, C. Summers, Z. Kang, Synthesis and luminescence properties of transparent nanocrystalline GdF<sub>3</sub>:Tb glass-ceramic scintillator, *Journal of Luminescence* **147** (2014) 363-366.
- [66] Z. Pan, K. James, Y. Cui, A. Burger, N. Cherepy, S.A. Payne, R. Mu, S.H. Morgan, Terbium-activated lithium-lanthanum-aluminosilicate oxyfluoride scintillating glass and glass-ceramic, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **594** (2008) 215-219.
- [67] S.D. Stookey, Chemical Machining of Photosensitive Glass, *Industrial & Engineering Chemistry* **45** (1953) 115-118.
- [68] S.D. Stookey, Recent Developments in Radiation-Sensitive Glasses, *Industrial & Engineering Chemistry* **46** (1) (1954) 174-176.
- [69] S.D. Stookey, History of the Development of Pyroceram, *Research-Technology Management* **1** (1958) 155-163.
- [70] S.D. Stookey, Catalyzed Crystallization of Glass in Theory and Practice, *Industrial & Engineering Chemistry* **51** (7) (1959) 805-808.
- [71] E.D. Zanotto, Glass Crystallization Research – A 36-Year Retrospective. Part I, Fundamental Studies, *International Journal of Applied Glass Science* **4** (2) (2013) 105-116.

- [72] Y. Wang, J. Ohwaki, New transparent vitroceraamics codoped with Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> for efficient frequency upconversion, *Applied Physics Letters* **63** (1993) 3268-3270.
- [73] K. Zhu, Z. Yang, D. Yan, Z. Song, D. Zhou, R. Wang, J. Qiu, Blue and green upconversion luminescence modification of Tb<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> co-doped Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F inverse opal, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **62** (2012) 149-152.
- [74] K. Biswas, S. Balaji, P. Karmakar, K. Annapurna, Formation and spectra probing of transparent oxyfluoride glass-ceramics (Eu<sup>2+</sup>, Eu<sup>3+</sup>:BaGdF<sub>5</sub>) nanocrystals, *Optical Materials* **39** (2015) 153-159.
- [75] Y.-X. Zhang, S.-X. Wang, A. Di Lieto, G.-L. Yu, H.-H. Yu, H.-J. Zhang, M. Tonelli, X.-G. Xu, J.-Y. Wang, Temperature-Dependent Fluorescence Properties and Diode-Pumped Deep Red Laser Performance of Pr:LiGdF<sub>4</sub> Crystal, *Chinese Physics Letters* **32** (5) (2015) 054210, 5 str.
- [76] P. Haritha, I.R. Martín, C.S. Dwaraka Viswanath, N. Vijaya, K. Venkata Krishnaiah, C.K. Jayasankar, D. Haranath, V. Lavín, V. Venkatramu, Structure, morphology and optical characterization of Dy<sup>3+</sup>-doped BaYF<sub>5</sub> nanocrystals for warm white light emitting devices, *Optical Materials* **70** (2017) 16-24.
- [77] B. Ritter, P. Haida, F. Fink, T. Krahl, K. Gawlitza, K. Rurack, G. Scholz, E. Kemnitz, Novel and easy access to highly luminescent Eu and Tb doped ultra-small CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> and BaF<sub>2</sub> nanoparticles – structure and luminescence, *Dalton Transactions* **46** (2017) 2925-2936.
- [78] Q. Zou, P. Huang, W. Zheng, W. You, R. Li, D. Tu, J. Xu, X. Chen, Cooperative and non-cooperative sensitization upconversion in lanthanide-doped LiYbF<sub>4</sub> nanoparticles, *Nanoscale* **9** (2017) 6521-6528.
- [79] H. Lin, X. Yan, J. Zheng, C. Dai, Y. Chen, Up-conversion luminescence and Visible-Infrared Properties of β-NaLuF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> Microcrystals Synthesized by the Surfactant-Assisted Hydrothermal Method, *Journal of Nanomaterials* (2014) 903208, 11 str.
- [80] S. Zhao, S. Xu, D. Deng, H. Wang, L. Huang, X. Fan, Spectroscopic properties Eu<sup>3+</sup> doped and Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped oxyfluoride glass ceramics containing Ba<sub>2</sub>GdF<sub>7</sub> nanocrystals, *Chemical Physics Letters* **494** (2010) 202-205.
- [81] F. Xin, S. Zhao, S. Xu, L. Huang, G. Jia, D. Deng, H. Wang, Structure and luminescence properties of Eu/Tb codoped oxyfluoride glass ceramics containing Sr<sub>2</sub>GdF<sub>7</sub> nanocrystals, *Optical Materials* **34** (2011) 85-88.
- [82] D. Chen, Z. Wan, Y. Zhou, P. Huang, J. Zhong, M. Ding, W. Xiang, X. Liang, Z. Ji, Bulk glass ceramics containing Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>:β-NaGdF<sub>4</sub> nanocrystals: Phase-separation-controlled crystallization, optical spectroscopy and upconverted temperature sensing behavior, *Journal of Alloys and Compounds* **638** (2015) 21-28.
- [83] J.L. Adam, M. Matecki, J. Lucas, Multiphonon relaxations in chloro-fluoride glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* **184** (1995) 119-123.
- [84] H. Wu, Z. Hao, L. Zhang, X. Zhang, Y. Xiao, G.-H. Pan, H. Wu, Y. Luo, H. Zhao, J. Zhang, Phonon Energy Dependent Energy Transfer Upconversion for the Red Emission in the Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> System, *The Journal of Physical Chemistry C* **122** (2018) 9611-9618.
- [85] Y. Guo, Z. Cui, G. Jia, S. Zhao, H. Wang, D. Deng, L. Huang, S. Xu, Optical spectroscopic studies on GdF<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> nanocrystals, *Journal of Luminescence* **151** (2014) 201-205.
- [86] H. Suo, C. Guo, J. Zheng, B. Zhou, C. Ma, X. Zhao, T. Li, P. Guo, E.M. Goldys, Sensitivity Modulation of Upconverting Thermometry through Engineering Phonon Energy of a Matrix, *ACS Applied Materials & Interfaces* **8** (44) (2016) 32312-30319.
- [87] A. Biswas, G.S. Maciel, C.S. Friend, P.N. Prasad, Upconversion properties of a transparent Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> co-doped LaF<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass-ceramics prepared by sol-gel method, *Journal of Non-Crystalline Solids* **316** (2003) 393-397.

- [88] L. Nie, Y. Shen, X. Zhang, X. Wang, B. Liu, Y. Wang, Y. Pan, X. Xie, L. Huang, W. Huang, Selective synthesis of LaF<sub>3</sub> and NaLaF<sub>4</sub> nanocrystals via lanthanide ion doping, *Journal of Materials Chemistry C* **5** (2017) 9188-9193.
- [89] J. del-Castillo, A.C. Yanes, J. Méndez-Ramos, V.K. Tikhomirov, V.V. Moshchalkov, V.D. Rodríguez, Sol-gel preparation and white up-conversion luminescence in rare-earth doped PbF<sub>2</sub> nanocrystals dissolved in silica glass, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **53** (2010) 509-514.
- [90] L. Zur, J. Janek, E. Pietrasik, M. Sołtys, J. Pisarska, W.A. Pisarski, Influence of MO/MF<sub>2</sub> modifiers (M = Ca, Sr, Ba) on spectroscopic properties of Eu<sup>3+</sup> ions in germanate and borate glasses, *Optical Materials* **61** (2016) 59-63.
- [91] L.L. Hench, J.K. West, The Sol-Gel Process, *Chemical Reviews* **90** (1990) 33-72.
- [92] G. Gorni, M.J. Pascual, A. Caballero, J.J. Velázquez, J. Mosa, Y. Castro, A. Durán, Crystallization mechanism in sol-gel oxyfluoride glass-ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids* **501** (2018) 145-152.
- [93] S. Fujihara, M. Tada, T. Kimura, Sol-Gel Processing of LaF<sub>3</sub> Thin Films, *Journal of the Ceramic Society of Japan* **106** (1) (1998) 124-126.
- [94] A. Dash, S.K. Pal, I. Banerjee, S. Chakraborty, Rare-earth-doped SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> glass ceramic nanoparticle with upconversion properties, *International Journal of Applied Ceramic Technology* **15** (2018) 223-231.
- [95] A. de Pablos-Martín, D. Ristic, S. Bhattacharyya, T. Höche, G.C. Mather, M.O. Ramírez, S. Soria, M. Ferrari, G.C. Righini, L.E. Bausá, A. Durán, M.J. Pascual, Effects of Tm<sup>3+</sup> Additions on the Crystallization of LaF<sub>3</sub> Nanocrystals in Oxyfluoride Glasses: Optical Characterization and Up-Conversion, *Journal of the American Ceramic Society* **96** (2) (2013) 447-457.
- [96] A. de Pablos-Martín, N. Hémono, G.C. Mather, S. Bhattacharyya, T. Höche, H. Bornhöft, J. Deubener, F. Muñoz, A. Durán, M.J. Pascual, Crystallization Kinetics of LaF<sub>3</sub> Nanocrystals in Oxyfluoride Glass, *Journal of the American Ceramic Society* **94** (8) (2011) 2420-2428.
- [97] C. Rüssel, Nanocrystallization of CaF<sub>2</sub> from Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O/CaO/CaF<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> Glasses, *Chemistry of Materials* **17** (23) (2005) 5843-5847.
- [98] S. Fujihara, M. Tada, T. Kimura, Controlling Factors for the Conversion of Trifluoroacetate Sols into Thin Metal Fluoride Coatings, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **19** (2000) 311-314.
- [99] H. Eloussifi, J. Farjas, P. Roura, S. Ricart, T. Puig, X. Obradors, M. Dammak, Thermal decomposition of barium trifluoroacetate thin films, *Thermochimica Acta* **556** (2013) 58-62.
- [100] W. Luo, Y. Wang, Y. Cheng, F. Bao, L. Zhou, Crystallization and structural evolution of YF<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> xerogel, *Materials Science and Engineering B* **127** (2006) 218-223.
- [101] R.-S. Liu, Phosphors, Up Conversion Nano Particles, Quantum Dots and Their Application: Y. Wang, D. Wang, Z. Zhao, C. Wu, D. Wang, Z. Ci, Crystal Structure and Luminescence Properties of Some Fluorides, Oxy(nitrides) and Oxide Phosphors, Springer, 2017, 509-593.
- [102] S. Ye, Y. Katayama, S. Tanbe, Down conversion luminescence of Tb<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> codoped SrF<sub>2</sub> precipitated glass ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids* **357** (2011) 2268-2271.
- [103] B. Ritter, T. Krahl, G. Scholz, E. Kemnitz, Local Structures of Solid Solutions Sr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> (x = 0...0.5) with Fluorite Structure Prepared by Sol-Gel and Mechanochemical Syntheses, *The Journal of Physical Chemistry C* **120** (2016) 8992-8999.
- [104] A.B. Andrade, N.S. Ferreira, M.E.G. Valerio, Particle size effects on structural and optical properties of BaF<sub>2</sub> nanoparticles, *RSC Advances* **7** (2017) 26839-26848.
- [105] Y. Li, L. Zhao, Y. Zhang, J. Ma, Preparation and luminescence properties of Eu<sup>3+</sup> doped oxyfluoride borosilicate glass ceramics, *Journal of Rare Earths* **31** (12) (2012) 1195-1198.

- [106] Z. Quan, D. Yang, C. Li, P. Yang, Z. Cheng, J. Yang, D. Kong, J. Lin, SrF<sub>2</sub> hierarchical flowerlike structures: Solvothermal synthesis, formation mechanism, and optical properties, *Materials Research Bulletin* **44** (2009) 1009-1016.
- [107] C.E. Secu, C. Bartha, S. Polosan, M. Secu, Thermally activated conversion of a silicate gel to an oxyfluoride glass ceramics: Optical study using Eu<sup>3+</sup> probe ion, *Journal of Luminescence* **146** (2014) 539-543.
- [108] S.M. Dorfman, F. Jiang, Z. Mao, A. Kubo, Y. Meng, V.B. Prakapenka, T.S. Duffy, Phase transitions and equations of state of alkaline earth fluorides CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, and BaF<sub>2</sub> to Mbar pressure, *Physical Review B* **81** (2010) 174121, 13 str.
- [109] J.T. Mouhovski, Control of oxygen contamination during the growth of optical calcium fluoride and calcium strontium fluoride crystals, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **53** (2007) 79-116.
- [110] H. Wang, S. Ye, T. Liu, S. Li, R. Hu, D. Wang, Influence of local phonon energy on quantum efficiency of Tb<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> co-doped glass ceramics containing fluoride nanocrystals, *Journal of Rare Earths* **33** (5) (2014) 201-205.
- [111] W. Deng, J.-S. Cheng, New transparent glass-ceramics containing large grain Eu<sup>3+</sup>:CaF<sub>2</sub> nanocrystals, *Materials Letters* **73** (2012) 112-114.
- [112] A.I. Ryskin, P.P. Fedorov, N.T. Bagraev, A. Lushchik, E. Vasil'chenko, A.E. Angervaks, I. Kudryavtseva, Stabilization of high-temperature disorder of fluorine sublattice by quenching in calcium fluoride crystals, *Journal of Fluorine Chemistry* **200** (2017) 109-114.
- [113] Z. Li, Y. Zhang, L. Huang, Y. Yang, Y. Zhao, G. El-Banna, G. Han, Nanoscale "fluorescent stone": Luminescent Calcium Fluoride Nanoparticles as Theranostic Platforms, *Theranostics* **6** (13) (2016) 2380-2393.
- [114] B.M. Voronin, S.V. Volkov, Ionic conductivity of fluorite type crystals CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, and SrCl<sub>2</sub> at high temperatures, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **62** (2001) 1349-1358.
- [115] J.H. O'Connell, M.E. Lee, M.Y.A. Yagoub, H.C. Swart, E. Coetsee, Characterization of crystallite morphology for doped strontium fluoride nanophosphors by TEM and XRD, *Physica B* **480** (2016) 169-173.
- [116] K.V. Ivanovskikh, A.V. Pustovarov, M. Kirm, B.V. Shul'gin, Time-resolved vacuum ultraviolet spectroscopy of Er<sup>3+</sup> ions in the SrF<sub>2</sub> crystal, *Journal of Applied Spectroscopy* **72** (4) (2005) 564-568.
- [117] W. Li, B. Mei, J. Song, Z. Wang, Fabrication and optical property of highly transparent SrF<sub>2</sub> ceramic, *Materials Letters* **159** (2015) 210-212.
- [118] R. Jia, Z. Yi, C. Liu, H. Shi, H. Zhang, R.I. Eglitis, First principles studies of the self trapped hole and the fluorine adsorption on the SrF<sub>2</sub>(111) surface, *Computational Materials Science* **73** (2013) 9-14.
- [119] H. Shi, R.I. Eglitis, G. Borstel, Ab initio calculations of the BaF<sub>2</sub> bulk and surface F centres, *Journal of Physics: Condensed Matter* **18** (2006) 8367-8381.
- [120] G. Lin, Y.K. Chembo, On the dispersion management of fluorite whispering-gallery mode resonators for Kerr optical frequency comb generation in the telecom and mid-infrared range, *Optics Express* **23** (2) (2015) 1594-1604.
- [121] C.M. Bender, J.M. Burlitch, Synthesis and Fluorescence of Neodymium-Doped Barium Fluoride Nanoparticles, *Chemistry of Materials* **12** (2000) 1969-1979.
- [122] G. Lakshminarayana, R. Yang, M. Mao, J. Qiu, I.V. Kityk, Photoluminescence of Sm<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, and Tm<sup>3+</sup>-doped transparent glass ceramics containing CaF<sub>2</sub> nanocrystals, *Journal of Non-Crystalline Solids* **355** (2009) 2668-2673.

- [123] J. Peng, S. Hou, X. Liu, J. Feng, X. Yu, Y. Xing, Z. Su, Hydrothermal synthesis and luminescence properties of hierarchical SrF<sub>2</sub> and SrF<sub>2</sub>:Ln<sup>3+</sup> (Ln = Er, Nd, Yb, Eu, Tb) micro/nanocomposite architectures, *Materials Research Bulletin* **47** (2012) 328-332.
- [124] C. Zhang, Z. Hou, R. Chai, Z. Cheng, Z. Xu, C. Li, L. Huang, J. Lin, Mesoporous SrF<sub>2</sub> and SrF<sub>2</sub>:Ln<sup>3+</sup> (Ln = Ce, Tb, Yb, Er) Hierarchical Microspheres: Hydrothermal Synthesis, Growing Mechanism, and Luminescent Properties, *The Journal of Physical Chemistry C* **114** (2010) 6928-6936.
- [125] M.Y.A. Yagoub, H.C. Swart, L.L. Noto, P. Bergman, E. Coetsee, Surface Characterization and Photoluminescence Properties of Ce<sup>3+</sup>,Eu Co-Doped SrF<sub>2</sub> Nanophosphor, *Materials* **8** (2015) 2361-2375.
- [126] S. Anghel, S. Golbert, A. Meijerink, A.-V. Mudring, Divalent Europium doped CaF<sub>2</sub> and BaF<sub>2</sub> nanocrystals from ionic liquids, *Journal of Luminescence* **189** (2017) 2-8.
- [127] S. Mahlik, B. Kukliński, Y.M. Yen, R.S. Meltzer, M. Grinberg, Pressure and temperature dependence of the emission in BaF<sub>2</sub>:Eu and SrF<sub>2</sub>:Eu, *Journal of Luminescence* **128** (2008) 715-717.
- [128] J. Becker, G. Zimmerer, C. Shi, Anion-and cation-type energy transfer in BaF<sub>2</sub>:Dy, *Journal of Luminescence* **72-74** (1997) 906-908.
- [129] M. Maghrabi, P.D. Townsend, Thermoluminescence spectra of rare earth doped Ca, Sr and Ba fluorides, *Journal of Physics: Condensed Matter* **13** (2001) 5817-5831.
- [130] A.A. Lyapin, P.A. Ryabochkina, A.N. Chabushkin, S.N. Ushakov, P.P. Fedorov, Investigation of the mechanisms of upconversion luminescence in Ho<sup>3+</sup> doped CaF<sub>2</sub> crystals and ceramics upon excitation of <sup>5</sup>I<sub>7</sub> level, *Journal of Luminescence* **167** (2015) 120-125.
- [131] Z. Liu, B. Mei, J. Song, W. Li, Fabrication and optical characterizations of Yb, Er codoped CaF<sub>2</sub> transparent ceramic, *Journal of the European Ceramic Society* **34** (2014) 4389-4394.
- [132] S. Kuznetsov, Y. Ermakova, V. Voronov, P. Fedorov, D. Busko, I.A. Howard, B.S. Richards, A. Turshatov, Up-conversion quantum yields of SrF<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup> sub-micron particles prepared by precipitation from aqueous solution, *Journal of Materials Chemistry C* **6** (2018) 598-604.
- [133] J. Sun, J. Xian, X. Zhang, H. Du, Hydrothermal synthesis of SrF<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> micro-/nanocrystals with multiform morphologies and upconversion properties, *Journal of Rare Earths* **29** (1) (2011) 32-38.
- [134] J. Sun, J. Xian, H. Du, Facile synthesis of well-dispersed SrF<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> upconversion nanocrystals in oleate complex systems, *Applied Surface Science* **257** (2011) 3592-3595.
- [135] A.M. Pak, J.A. Ermakova, S.V. Kuznetsov, A.V. Ryabova, D.V. Pominova, V.V. Voronov, Efficient visible range SrF<sub>2</sub>:Yb:Er- and SrF<sub>2</sub>:Yb:Tm-based up-conversion luminophores, *Journal of Fluorine Chemistry* **194** (2017) 16-22.
- [136] X. Liu, Y. Li, T. Aidilibike, J. Guo, W. Di, W. Qin, Pure red upconversion emission from CaF<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup>, *Journal of Luminescence* **185** (2017) 247-250.
- [137] X. Qiao, X. Fan, Z. Xue, X. Xu, Short-wavelength upconversion luminescence of Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> co-doped glass ceramic containing SrF<sub>2</sub> nanocrystals, *Journal of Non-Crystalline Solids* **357** (2011) 83-87.
- [138] Y. Cheng, Y. Wang, F. Teng, H. Dong, L. Chen, J. Mu, Q. Sun, J. Fan, X. Hu, H. Miao, Down-conversion emission of Ce<sup>3+</sup>-Tb<sup>3+</sup> co-doped CaF<sub>2</sub> hollow spheres and application for solar cells, *Materials Research Express* **5** (2018) 036206, 10 str.
- [139] H. Lin, D. Chen, Y. Yu, Z. Shan, P. Huang, A. Yang, Y. Wang, Broadband UV excitable near-infrared downconversion luminescence in Eu<sup>2+</sup>/Yb<sup>3+</sup>:CaF<sub>2</sub> nanocrystals embedded glass ceramics, *Journal of Alloys and Compounds* **509** (7) (2011) 3363-3366.
- [140] S.V. Kuznetsov, O.A. Morozov, V.G. Gorieva, M.N. Mayakova, M.A. Marisov, V.V. Voronov, A.D. Yapyrintsev, V.K. Ivanov, A.S. Nizamutdinov, V.V. Semashko, P.P. Fedorov, Synthesis and luminescence studies of CaF<sub>2</sub>:Yb:Pr solid solutions powders for photonics, *Journal of Fluorine Chemistry* **211** (2018) 70-75.

- [141] Y. Katayama, S. Tanabe, Near infrared downconversion in Pr<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> codoped oxyfluoride glass ceramics, *Optical Materials* **33** (2010) 176-179.
- [142] B. Liu, Y. Chen, C. Shi, H. Tang, Y. Tao, Visible quantum cutting in BaF<sub>2</sub>:Gd;Eu via downconversion, *Journal of Luminescence* **101** (2003) 155-159.
- [143] I. Nicoara, M. Munteanu, N. Pecingina-Girjioaba, M. Stef, L. Lighezan, Dielectric spectrum of rare-earth-doped calcium fluoride crystals, *Journal of Crystal Growth* **287** (2006) 234-238.
- [144] S.M. Dorfman, F. Jiang, Z. Mao, A. Kubo, Y. Meng, V.B. Prakapenka, T.S. Duffy, Phase transitions and equations of state of alkaline earth fluorides CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, and BaF<sub>2</sub> to Mbar pressure, *Physical Review B* **81** (2010) 174121, 13 str.
- [145] Y.A. Rozhnova, A.A. Luginina, V.V. Voronov, R.P. Ermakov, S.V. Kuznetsov, A.V. Ryabova, D.V. Pominova, V.V. Arbenina, V.V. Osiko, P.P. Fedorov, White light luminophores based on Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>-coactivated strontium fluoride powders, *Materials Chemistry and Physics* **148** (2014) 201-207.
- [146] M.Y.A. Yagoub, H.C. Swart, P. Bergman, E. Coetsee, Enhanced Pr<sup>3+</sup> photoluminescence by energy transfer in SrF<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Pr<sup>3+</sup> phosphor, *AIP Advances* **6** (2016) 025204, 12 str.
- [147] V.N.K.B. Adusumalli, H.V.S.R.M. Koppiseti, V. Mahalingam, Ce<sup>3+</sup> sensitized bright white light emission from colloidal Ln<sup>3+</sup> doped CaF<sub>2</sub> nanocrystals for the development of transparent nanocomposites, *Journal of Materials Chemistry C* **4** (2016) 2289-2294.
- [148] N. Kumam, N.P. Singh, L.P. Singh, S.K. Srivastava, Enhancement of luminescence in white emitting strontium fluoride core @ calcium fluoride shell nanoparticles, *Nanoscale Research Letters* **10** (2015) 347, 8 str.
- [149] M.Y.A. Yagoub, H.C. Swart, E. Coetsee, Effect of Yb<sup>3+</sup> ions on structural and NIR emission of SrF<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>/Pr<sup>3+</sup> down-conversion containing Na<sup>+</sup> ions, *Materials Research Bulletin* **93** (2017) 170-176.
- [150] J.-X. Chen, S. Ye, X. Wang, J.-R. Qiu, Cooperative Quantum Cutting of Nano-Crystalline BaF<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> in Oxyfluoride Glass Ceramics, *Chinese Physics Letters* **25** (6) (2008) 2078-2080.
- [151] X. Liu, Y. Li, T. Aidilibike, J. Guo, W. Di, W. Qin, Pure red upconversion emission from CaF<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>, *Journal of Luminescence* **185** (2017) 247-250.
- [152] J. Sun, H. Wang, Y. Zhang, Y. Zheng, Z. Xu, R. Liu, Structure and luminescent properties of electrodeposited Eu<sup>3+</sup>-doped CaF<sub>2</sub> thin films, *Thin Solid Films* **562** (2014) 478-484.
- [153] Y. Pan, W. Wang, L. Zhou, H. Xu, Q. Xia, L. Liu, X. Liu, L. Li, F<sup>-</sup>-Eu<sup>3+</sup> charge transfer energy and local crystal environment in Eu<sup>3+</sup> doped calcium fluoride, *Ceramics International* **43** (2017) 13089-13093.
- [154] I. Nicoara, M. Munteanu, E. Preda, M. Stef, Some dielectric and optical properties of ErF<sub>3</sub>-doped CaF<sub>2</sub> crystals, *Journal of Crystal Growth* **310** (2008) 2020-2025.
- [155] P. Dorenbos, H.W. den Hartog, Space charges and dipoles in rare-earth-doped SrF<sub>2</sub>, *Physical Review B* **31** (6) (1985) 3932-3938.
- [156] S.P. Jamison, R.R. Reeves, Optical depolarization in CaF<sub>2</sub>:RE<sup>3+</sup> and SrF<sub>2</sub>:RE<sup>3+</sup> C<sub>4v</sub> centers due to dipole reorientation, *Journal of Luminescence* **66&67** (1996) 169-173.
- [157] M.R. Brown, K.G. Roots, J.M. Williams, Experiments on Er<sup>3+</sup> in SrF<sub>2</sub>. II. Concentration Dependence of Site Symmetry, *The Journal of Chemical Physics* **50** (2) (1969) 891-899.
- [158] P. Cortelletti, M. Pedroni, F. Boschi, S. Pin, P. Ghigna, P. Canton, F. Vetrone, A. Speghini, Luminescence of Eu<sup>3+</sup> Activated CaF<sub>2</sub> and SrF<sub>2</sub> Nanoparticles: Effect of the Particle Size and Codoping with Alkaline Ions, *Crystal Growth & Design* **18** (2018) 686-694.



- [159] C. Lorbeer, F. Behrends, J. Cybinska, H. Eckert, A.-V. Mudring, Charge compensation in RE<sup>3+</sup> (RE = Eu, Gd) and M<sup>+</sup> (M = Li, Na, K) co-doped alkaline earth nanofluorides obtained by microwave reaction with reactive ionic liquids leading to improved optical properties, *Journal of Materials Chemistry C* **2** (2014) 9439-9450.
- [160] F.N. Sayed, V. Grover, V. Sudarsan, B.N. Pandey, A. Asthana, R.K. Vatsa, A.K. Tyagi, Multicolored and white-light phosphors based on doped GdF<sub>3</sub> nanoparticles and their potential bio-applications, *Journal of Colloid and Interface Science* **367** (2012) 161-170.
- [161] H.-G. Liu, W.-C. Zheng, Theoretical investigations of the optical and EPR spectra for trivalent cerium and ytterbium ions in orthorhombic YF<sub>3</sub> crystal, *Physica B* **496** (2016) 15-19.
- [162] A. Zalkin, D.H. Templeton, The Crystal Structures of YF<sub>3</sub> and Related Compounds, *Journal of the American Chemical Society* **75** (10) (1953) 2453-2458.
- [163] A.M. Srivastava, S.J. Camardello, H.A. Comanzo, T.J. Sommerer, F. Garcia-Santamaria, W.W. Beers, On the sensitization of the Pr<sup>3+</sup> Photon Cascade Emission by the 4f<sup>n</sup>-5d<sup>1</sup> states of the Tm<sup>3+</sup> and Nd<sup>3+</sup> ions in YF<sub>3</sub>, *Optical Materials* **36** (2013) 346-351.
- [164] M.M. Lage, A. Righi, F.M. Matinaga, J.-Y. Gesland, R.L. Moreira, Raman-spectroscopic study of lanthanide trifluorides with the β-YF<sub>3</sub> structure, *Journal of Physics: Condensed Matter* **16** (2004) 3207-3218.
- [165] C. Gong, Q. Li, R. Liu, Y. Hou, J. Wang, X. Dong, B. Liu, X. Yang, Z. Yao, X. Tan, D. Li, J. Liu, Z. Chen, B. Zou, T. Cui, B. Liu, Structural phase transition and photoluminescence properties of YF<sub>3</sub> and YF<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> under high pressure, *Physical Chemistry Chemical Physics* **15** (2013) 19925-19931.
- [166] Y. Taki, K. Muramatsu, Hetero-epitaxial growth and optical properties of LaF<sub>3</sub> and CaF<sub>2</sub>, *Thin Solid Films* **420-421** (2002) 30-37.
- [167] A.S. Oreshonkov, E.M. Roginskii, A.S. Krylov, A.A. Ershov, V.N. Voronov, Structural, electronic and vibrational properties of LaF<sub>3</sub> according to density functional theory and Raman spectroscopy, *Journal of Physics: Condensed Matter* **30** (2018) 255901, 6 str.
- [168] S. Kasturi, R. Marikumar, S. Vaidyanathan, Trivalent rare-earth activated hexagonal lanthanum fluoride (LaF<sub>3</sub>:RE<sup>3+</sup>, where RE = Tb, Sm, Dy and Tm) nanocrystals: Synthesis and optical properties, *Luminescence* **33** (5) (2018) 897-905.
- [169] Z. Wang, M. Li, C. Wang, J. Chang, H. Shi, J. Lin, Photoluminescence properties of LaF<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanoparticles prepared by refluxing method, *Journal of Rare Earths* **27** (1) (2009) 33-37.
- [170] A.C. Yanes, J. del-Castillo, J. Méndez-Ramos, V.D. Rodríguez, M.E. Torres, J. Arbiol, Luminescence and structural characterization of transparent nanostructures Eu<sup>3+</sup>-doped LaF<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass-ceramics prepared by sol-gel method, *Optical Materials* **29** (2007) 999-1003.
- [171] N. Chen, Y. He, G. Du, Preparation and luminescence of Europium-doped lanthanum fluoride-benzoic acid hybrid nanostructures, *Materials Science in Semiconductor Processing* **24** (2014) 62-67.
- [172] T. Grzyb, A. Szczeszak, Z. Śniadecki, B. Idzikowski, S. Lis, White and red emitting LaF<sub>3</sub> nanocrystals doped with Eu<sup>2+</sup> and Eu<sup>3+</sup> ions: Spectroscopic and magnetic studies, *Journal of Alloys and Compounds* **686** (2016) 489-495.
- [173] D. Pi, F. Wang, X. Fan, M. Wang, Y. Zhang, Luminescence behavior of Eu<sup>3+</sup> doped LaF<sub>3</sub> nanoparticles, *Spectrochimica Acta Part A* **61** (2005) 2455-2459.
- [174] Z. Lv, C. Cheng, Y. Cheng, X. Chen, G. Ji, Elastic, thermodynamic and electronic properties of LaF<sub>3</sub> under pressure from first principles, *Computational Materials Science* **89** (2014) 57-64.
- [175] H.E. Rast, H.H. Caspers, S.A. Miller, Infrared Dispersion and Lattice Vibrations of LaF<sub>3</sub>, *Physical Review* **171** (3) (1968) 1051-1057.

- [176] X. Zhang, T. Hayakawa, M. Nogami, Y. Ishikawa, Selective Synthesis and Luminescence Properties of Nanocrystalline  $\text{GdF}_3\text{:Eu}^{3+}$  with Hexagonal and Orthorhombic Structures, *Journal of Nanomaterials* (2010) 651326, 7 str.
- [177] S. Liu, D. Chen, Z. Wan, Y. Zhou, P. Huang, Z. Ji, Phase structure control and optical spectroscopy of rare-earth activated  $\text{GdF}_3$  nanocrystal embedded glass ceramics *via* alkaline-earth/alkali-metal doping, *RSC Advances* **6** (2016) 71176-71187.
- [178] S.V. Stankus, R.A. Khairulin, K.M. Lyapunov, Phase transitions and thermal properties of gadolinium trifluoride, *Journal of Alloys and Compounds* **290** (1999) 30-33.
- [179] S. Fujihara, S. Koji, T. Kimura, Structure and optical properties of  $(\text{Gd,Eu})\text{F}_3$ -nanocrystallized sol-gel silica films, *Journal of Materials Chemistry* **14** (2004) 1331-1335.
- [180] Y. Tian, B. Chen, X. Li, J. Zhang, B. Tian, J. Sun, L. Cheng, H. Zhong, H. Zhong, R. Hua, Solvothermal synthesis and tunable luminescence of  $\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  codoped  $\text{YF}_3$  nano- and micro-crystals with uniform morphologies, *Journal of Solid State Chemistry* **196** (2012) 187-196.
- [181] L.G. Jacobsohn, C.L. McPherson, L.C. Oliveira, C.J. Kucera, J. Ballato, E.G. Yukihara, Radioluminescence and thermoluminescence of rare earth doped and co-doped  $\text{YF}_3$ , *Radiation Measurements* **106** (2017) 79-83.
- [182] S.V. Stankus, R.A. Khairulin, K.M. Lyapunov, Thermal properties and phase transitions of heavy rare-earth fluorides, *High Temperatures – High Pressures* **32** (2000) 467-472.
- [183] K. Marszalek, J. Jaglarz, B. Sahraoui, P. Winkowski, J. Kanak, Study of structure and antireflective properties of  $\text{LaF}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  and  $\text{LaF}_3/\text{HfO}_2/\text{MgF}_2$  trilayers for UV applications, *Optical Materials* **39** (2015) 1-7.
- [184] M. Hua, Y. Wang, Z. Zhua, Z. Youa, J. Lia, C. Tu, Investigation of mid-IR luminescence properties in  $\text{Dy}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -codoped  $\text{LaF}_3$  single crystals, *Journal of Luminescence* **207** (2019) 226-230.
- [185] Y.S. Milovanov, V.A. Skryshevsky, V.P. Tolstoy, L.B. Gulina, I.V. Gavrilchenko, G.V. Kuznetsov, Photoluminescence of porous silicon coated by SILD method with  $\text{LaF}_3$  nanolayers, *Current Applied Physics* **13** (2013) 1625-1629.
- [186] L. Guo, Y. Wang, W. Zeng, L. Zhao, L. Han, Band structure and near infrared quantum cutting investigation of  $\text{GdF}_3\text{:Yb}^{3+}, \text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Er}, \text{Pr}, \text{Tb}$ ) nanoparticles, *Physical Chemistry Chemical Physics* **15** (2013) 14295-14302.
- [187] T. Izawa, N. Yamamura, R. Uchimura, I. Hashimoto, T. Yakuoh, Highly damage-resistant reflectors for 248 nm formed by fluorides multilayers, w: Laser-induced damage in optical materials: 1990, eds. H.E. Bennett, L.L. Chase, A.H. Guenther, B.E. Newnam, M.J. Soileau, SPIE – The International Society of Optical Engineering, 339-345.
- [188] X. Guan, C. Xu, Z. Zhou, Y. Sheng, Y. Song, K. Zheng, Z. Shi, H. Zou, Control morphology, tunable multicolor and paramagnetic properties of  $\text{GdF}_3\text{:RE}^{3+}$  ( $\text{RE} = \text{Tm}, \text{Dy}, \text{Eu}$ ) submicro structures, *Journal of Alloys and Compounds* **725** (2017) 952-967.
- [189] M.L. Paradowski, A.W. Pacyna, A. Bombik, W. Korczak, S.Z. Korczak, Magnetic susceptibility of  $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{F}_3$  single crystals, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **12** (2000) 381-388.
- [190] B.P. Sobolev, The Rare Earth Trifluorides, Part 1. The High Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides, Chapter 1. Rare Earth Trifluorides - General Characteristics of the family of Rare Earths and  $\text{R}^{3+}$  ions, Barcelona, 2000, 60.
- [191] H. Wang, T. Nann, Monodisperse upconversion  $\text{GdF}_3\text{:Yb,Er}$  rhombi by microwave-assisted synthesis, *Nanoscale Research Letters* **6** (2011) 267, 5 str.
- [192] G.-S. Yi, G.-M. Chow, Colloidal  $\text{LaF}_3\text{:Yb,Er}$ ,  $\text{LaF}_3\text{:Yb,Ho}$  and  $\text{LaF}_3\text{:Yb,Tm}$  nanocrystals with multicolor upconversion fluorescence, *Journal of Materials Chemistry* **15** (2005) 4460-4464.

- [193] G. Murali, S. Kaur, Y.C. Chae, M. Ramesh, J. Kim, Y.D. Suh, D.-K. Lim, S.H. Lee, Monodisperse, shape-selective synthesis of  $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  nano/microcrystals and strong upconversion luminescence of hollow microcrystals, *RSC Advances* **7** (2017) 24255-24262.
- [194] Y. Wei, F. Lu, X. Zhang, D. Chen, Polyol-mediated synthesis of water-soluble  $\text{LaF}_3:\text{Yb},\text{Er}$  upconversion fluorescent nanocrystals, *Materials Letters* **61** (2007) 1337-1340.
- [195] D. Chen, S. Liu, Z. Wan, Y. Chen, A highly sensitive upconverting nano-glass-ceramic-based optical thermometer, *Journal of Alloys and Compounds* **672** (2016) 380-385.
- [196] H.-T. Wong, H.L.W. Chan, J. Hao, Towards pure near-infrared to near-infrared upconversion of multifunctional  $\text{GdF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$  nanoparticles, *Optics Express* **18** (6) (2010) 6123-6130.
- [197] D. Chen, S. Liu, X. Li, P. Huang, Upconverting luminescence based dual-modal temperature sensing for  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}:\text{YF}_3$  nanocrystals embedded glass ceramic, *Journal of the European Ceramic Society* **37** (2017) 4939-4945.
- [198] A. Santana-Alonso, J. Méndez-Ramos, A.C. Yanes, J. del-Castillo, V.D. Rodríguez, White light up-conversion in transparent sol-gel derived glass-ceramics containing  $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$  triply-doped  $\text{YF}_3$  nanocrystals, *Materials Chemistry and Physics* **124** (2010) 699-703.
- [199] J. Méndez-Ramos, A. Santana-Alonso, A.C. Yanes, J. del-Castillo, V.D. Rodríguez, Rare-earth doped  $\text{YF}_3$  nanocrystals embedded in sol-gel silica glass matrix for white light generation, *Journal of Luminescence* **130** (2010) 2508-2511.
- [200] Y. Xu, X. Zhang, S. Dai, B. Fan, H. Ma, J.-L. Adam, J. Ren, G. Chen, Efficient Near-Infrared Down-Conversion in  $\text{Pr}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  Codoped Glasses and Glass Ceramics Containing  $\text{LaF}_3$  Nanocrystals, *The Journal of Physical Chemistry C* **15** (2011) 13056-13062.
- [201] G. Gorni, A. Cosci, S. Pelli, L. Pascual, A. Durán, M.J. Pascual, Transparent Oxyfluoride Nano-glass Ceramics Doped with  $\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Pr}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  for NIR Emission, *Frontiers in Materials* **3** (2017) 58, 14 str.
- [202] S. Xiao, X. Yang, J.W. Ding, Red and near infrared down-conversion in  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{YF}_3$  performed by quantum cutting, *Applied Physics B* **99** (4) (2010) 769-773.
- [203] J.-M. Maijer, L. Aarts, B.M. Van der Ende, T.J.M. Vlugt, A. Meijerink, Downconversion for solar cells in  $\text{YF}_3:\text{Nd}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ , *Physical Review B* **81** (2010) 035107, 9 str.
- [204] C. Lorbeer, J. Cybinska, A.-V. Mudring, Facile preparation of quantum cutting in  $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$  nanoparticles from ionic liquids, *Chemical Communications* **46** (2010) 571-573.
- [205] R. Hua, J. Niu, B. Chen, M. Li, T. Yu, W. Li, Visible quantum cutting in  $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$  nanocrystals via down-conversion, *Nanotechnology* **17** (2006) 1642-1645.
- [206] Y. Yu, X. Li, Controllable synthesis and tunable luminescence of glass ceramics containing  $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{Pr}^{3+}:\text{YF}_3$  nano-crystals, *Materials Research Bulletin* **73** (2016) 96-101.
- [207] G. Li, Y. Lai, W. Bao, L. Li, M. Li, S. Gan, T. Long, L. Zou, Facile synthesis and luminescence properties of highly uniform  $\text{YF}_3:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ce}, \text{Dy}$ ) nanocrystals in ionic liquids, *Powder Technology* **214** (2011) 211-217.
- [208] P.Y. Poma, W.Q. Santos, T.O. Sales, A.S. Gouveia-Neto, C. Jacinto, Tunable light emission mediated by energy transfer in  $\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$  co-doped  $\text{LaF}_3$  nanocrystals under UV excitation, *Journal of Luminescence* **188** (2017) 18-23.
- [209] Z. Shan, D. Chan, Y. Yu, P. Huang, H. Lin, Y. Wang, Luminescence in rare earth-doped transparent glass ceramics containing  $\text{GdF}_3$  nanocrystals for lighting applications, *Journal of Materials Science* **45** (2010) 2775-2779.
- [210] X. Wang, T. Sheng, Z. Fu, W. Li, J.H. Jeong, Highly uniform  $\text{YF}_3:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ) walnut-like microcrystals: Hydrothermal synthesis and luminescent properties, *Materials Research Bulletin* **48** (2013) 2143-2148.

- [211] Z. Gu, B. Zheng, H. Cao, C. Chen, B. Shen, Y. Zhang, Enhanced luminescent properties of Tb<sup>3+</sup>-doped transparent oxyfluoride glass-ceramics containing YF<sub>3</sub> nanocrystals, *Physica B: Condensed Matter* **556** (2019) 22-25.
- [212] M. Hu, Y. Wang, Z. Zhu, Z. You, J. Li, C. Tu, Investigation of mid-IR luminescence in Dy<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>-codoped LaF<sub>3</sub> single crystals, *Journal of Luminescence* **207** (2019) 226-230.
- [213] G. Gorni, J.J. Velázquez, J. Mosa, R. Balda, J. Fernández, A. Durán, Y. Castro, Transparent Glass-Ceramics Produced by Sol-Gel: A Suitable Alternative for Photonic Materials, *Materials* **11** (2018) 212, 30 str.
- [214] F.N. Sayed, V. Grover, V. Sudarsan, B.N. Pandey, A. Asthana, R.K. Vatsa, A.K. Tyagi, Multicolored and white-light phosphors based on doped GdF<sub>3</sub> nanoparticles and their potential bio-applications, *Journal of Colloid and Interface Science* **367** (2012) 161-170.
- [215] S. Barbi, C. Mugoni, M. Montorsi, M. Affatigato, C. Gatto, C. Siligardi, Structural and optical properties of rare-earths doped barium bismuth borate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* **481** (2018) 239-247.
- [216] A. Kaur, A. Khanna, L.I. Aleksandrov, Structural, thermal, optical and photo-luminescent properties of barium tellurite glasses doped with rare-earth ions, *Journal of Non-Crystalline Solids* **476** (2017) 67-74.
- [217] A.C. Galca, N. Preda, C.E. Secu, C.R. Luculescu, M. Secu, Spectroscopic ellipsometry investigations of Eu-doped oxy-fluoride glass and glass-ceramics, *Optical Materials* **34** (2012) 1493-1496.
- [218] B. Zhou, C.Q. E, Y.Y. Bu, L. Meng, X.H. Yan, X.F. Wang, Temperature-controlled down-conversion luminescence behavior of Eu<sup>3+</sup>-doped transparent MF<sub>2</sub> (M = Ba, Ca, Sr) glass ceramics, *Luminescence* **32** (2017) 195-200.
- [219] X. Qiao, Q. Luo, X. Fan, M. Wang, Local vibration around rare earth ions in alkaline earth fluorosilicate transparent glass and glass ceramics using Eu<sup>3+</sup> probe, *Journal of Rare Earths* **26**(6) (2008) 883-888.
- [220] X. Wang, J. Chen, J. Li, H. Guo, Preparation and luminescent properties of Eu-doped transparent glass-ceramics containing SrF<sub>2</sub> nanocrystals, *Journal of Non-Crystalline Solids* **357** (2011) 2290-2293.
- [221] Q. Luo, X. Qiao, X. Fan, S. Liu, H. Yang, X. Zhang, Reduction and luminescence of europium ions in glass ceramics containing SrF<sub>2</sub> nanocrystals, *Journal of Non-Crystalline Solids* **354** (2008) 4691-4694.
- [222] M. Walas, T. Lewandowski, A. Synak, M. Łapiński, W. Sadowski, B. Kościelska, Eu<sup>3+</sup> doped tellurite glass ceramics containing SrF<sub>2</sub> nanocrystals: Preparation, structure and luminescence properties, *Journal of Alloys and Compounds* **696** (2017) 619-626.
- [223] A. Antuzevics, M. Kemere, G. Kriek, R. Ignatans, Electron paramagnetic resonance and photoluminescence investigation of europium local structure in oxyfluoride glass ceramics containing SrF<sub>2</sub> nanocrystals, *Optical Materials* **72** (2017) 749-755.
- [224] Y. Fei, S. Zhao, X. Sun, L. Huang, D. Deng, S. Xu, Preparation and optical properties of Eu<sup>3+</sup> doped and Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped oxyfluoride glass ceramics containing Ba<sub>1-x</sub>Lu<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> nanocrystals, *Journal of Non-Crystalline Solids* **428** (2015) 20-25.
- [225] K. Biswas, A.D. Sontakke, R. Sen, K. Annapurna, Luminescence Properties of Dual Valence Eu Doped Nano-crystalline BaF<sub>2</sub> Embedded Glass-ceramics and Observation of Eu<sup>2+</sup> → Eu<sup>3+</sup> Energy Transfer, *Journal of Fluorescence* **22** (2012) 745-752.
- [226] Y. Yu, F. Weng, D. Chen, P. Huang, Y. Wang, Optical spectroscopy investigation on distribution of Eu<sup>3+</sup> in nanostructured glass ceramics, *Journal of Applied Physics* **107** (2010) 093504, 5 str.
- [227] D. Chen D, Y. Yu, P. Huang, H. Lin, Z. Shan, Y. Wang, Color-tunable luminescence of Eu<sup>3+</sup> in LaF<sub>3</sub> embedded nanocomposite for light emitting diode, *Acta Materialia* **58** (2010) 3035-3041.

- [228] D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, P. Huang, Structure and Optical Spectroscopy of Eu-Doped Glass Ceramics Containing GdF<sub>3</sub> Nanocrystals, *The Journal of Physical Chemistry C* **112** (2008) 18943-18947.
- [229] F. Yang, G. Chen, Z. You, C. Sun, J. Cao, Y. Ji, Y. Wang, Y. Wang, Z. Zhu, J. Li, C. Tu, The transformation of Eu<sup>3+</sup> → Eu<sup>2+</sup> in SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NaF-YF<sub>3</sub>:Eu glasses and glass ceramics, *Materials Letters* **65** (2011) 1337-1339.
- [230] M. Secu, C.E. Secu, C. Ghica, Eu<sup>3+</sup>-doped CaF<sub>2</sub> nanocrystals in sol-gel derived glass-ceramics, *Optical Materials* **33** (2011) 613-617.
- [231] M. Secu, C.E. Secu, M. Sima, Sol-gel template synthesis of luminescent glass-ceramic rods, *Journal of Nanoparticle Research* **14** (2012) 772, 6 str.
- [232] A.C. Yanes, A. Santana-Alonso, J. Méndez-Ramos, J. del-Castillo, V.D. Rodríguez, Novel Sol-Gel Nano-Glass-Ceramics Comprising Ln<sup>3+</sup>-Doped YF<sub>3</sub> Nanocrystals: Structure and High Efficient UV Up-Conversion, *Advanced Functional Materials* **21** (2011) 3136-3142.
- [233] A.C. Yanes, J. del-Castillo, J. Méndez-Ramos, V.D. Rodríguez, M.E. Torres, J. Arbiol, Luminescence and structural characterization of transparent nanostructures Eu<sup>3+</sup>-doped LaF<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass-ceramics prepared by sol-gel method, *Optical Materials* **29** (2007) 999-1003.
- [234] S. Fujihara, T. Kato, T. Kimura, Sol-Gel Synthesis of Silica-Based Oxyfluoride Glass-ceramic Thin Films: Incorporation of Eu<sup>3+</sup> Activators into Crystallites, *Journal of the American Ceramic Society* **84** (11) (2001) 2716-2718.
- [235] J.J. Velázquez, J. Mosa, G. Gorni, R. Balda, J. Fernández, L. Pascual, A. Durán, Y. Castro, Transparent SiO<sub>2</sub>-GdF<sub>3</sub> sol-gel nano-glass ceramics for optical applications, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **89** (2019) 322-332.
- [236] A.K. Mishra, Smart Ceramics: Preparation, Properties, and Applications: B. Bhushan, A. Priyam, Aliovalent Doping of Multiferroic BiFeO<sub>3</sub> Nanoparticles for Enhanced Functionality, Pan Stanford Publishing, 2018, 187-225.
- [237] X. Xie, J. Sun, C. Brigden, I. Farnan, Y. Hong, R.V. Kumar, Understanding the relationship between dopant and ionic transport in yttria-doped ceria-zirconia, *Journal of Materials Chemistry* **21** (2011) 9570-9575.
- [238] Q. Dan, T. Wanjun, Energy transfer and multicolor emission in single-phase Na<sub>5</sub>Ln(WO<sub>4</sub>)<sub>4-z</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>z</sub>:Tb<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup> (Ln = La, Y, Gd) phosphor, *RSC Advances* **6** (2016) 45376-45385.
- [239] G.H. Beall, L.R. Pinckney, Nanophase Glass-Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* **82** (1) (1999) 5-16.
- [240] W.C. Wang, B. Zhou, S.H. Xu, Z.M. Yang, Q.Y. Zhang, Recent advances in soft optical glass fiber and fiber lasers, *Progress in Materials Science* **101** (2019) 90-171.
- [241] M. Gökçe, U. Şentürk, D.K. Uslu, G. Burgaz, Y. Şahin, A.G. Gökçe, Investigation of europium concentration dependence on the luminescent properties of borogermanate glasses, *Journal of Luminescence* **192** (2017) 263-268.
- [242] W.A. Pisarski, J. Pisarska, L. Żur, T. Goryczka, Structural and optical aspects for Eu<sup>3+</sup> and Dy<sup>3+</sup> ions in heavy metal glasses based on PbO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-XO<sub>2</sub> (X = Te, Ge, Si), *Optical Materials* **35** (2013) 1051-1056.
- [243] R. Cao, Y. Lu, Y. Tian, F. Huang, S. Xu, J. Zhang, Spectroscopy of thulium and holmium co-doped silicate glasses, *Optical Materials Express* **6** (7) (2016) 2252-2263.
- [244] J. Żmojda, M. Kochanowicz, D. Dorosz, Low-phonon tellurite glass co-doped with Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> ions for optical fiber technology, *Photonics Letters of Poland* **6** (2) (2014) 56-58.

- [245] J. Jabbour, S. Calas, S. Gatti, R.K. Kribich, M. Myara, G. Pille, P. Etienne, Y. Moreall, Characterization by IR spectroscopy of an hybrid sol-gel materials used for photonic devices fabrication, *Journal of Non-Crystalline Solids* **354** (2008) 651-658.
- [246] P. Innocenzi, Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview, *Journal of Non-Crystalline Solids* **316** (2003) 309-319.
- [247] S. He, D. Huang, H. Bi, Z. Li, H. Yang, X. Cheng, Synthesis and characterization of silica aerogels dried under ambient pressure bed on water glass, *Journal of Non-Crystalline Solids* **410** (2015) 58-64.
- [248] S. He, Z. Li, X. Shi, H. Yang, L. Gong, X. Cheng, Rapid synthesis of sodium silicate based hydrophobic silica aerogel granules with large surface area, *Advanced Powder Technology* **26** (2015) 537-541.
- [249] M.-L. Liu, D.-A. Yang, Y.-F. Qu, Effect of different chemical additives and heat-treatment on ambient pressure dried silica aerogels, *Journal of Experimental Nanoscience* **5** (1) (2010) 83-91.
- [250] I.V. Kalinovskaya, A.N. Zadorozhnaya, Y.M. Nikolenko, Luminescent properties of europium carboxylates, *Journal of Molecular Structure* **1100** (2015) 100-104.
- [251] G.A. Li, T.L. Zhu, Z.X. Deng, Y.J. Zhang, F. Jiao, H.R. Zheng, Preparation of Cu-SiO<sub>2</sub> composite aerogel by ambient drying and the influence of synthesizing conditions on the structure of the aerogel, *Chinese Science Bulletin* **56** (7) (2011) 685-690.
- [252] C. Song, X. Dong, Preparation and characterization of tetracomponent ZnO/SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite nanofibers by electrospinning, *Advances in Chemical Engineering and Science* **2** (2012) 108-112.
- [253] T.R. Senty, M. Yalamanchi, Y. Zhang, S.K. Cushing, M.S. Seehra, X. Shi, A.D. Bristow, Photoluminescence spectroscopy of YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanoparticles with aromatic linker molecules: A precursor to biomedical functionalization, *Journal of Applied Physics* **115** (2014) 163107, 5 str.
- [254] I. Atkinson, E.M. Anghel, L. Predoana, O.C. Mocioiu, L. Jecu, I. Raut, C. Munteanu, D. Culita, M. Zaharescu, Influence of ZnO addition on the structural, in vitro behavior and antimicrobial activity of sol-gel derived CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> bioactive glasses, *Ceramics International* **42** (2016) 3033-3045.
- [255] D. Möncke, D. Palles, N. Zacharias, M. Kaparou, E.I. Kamitsos, L. Wondraczek, Formation of an Outer Borosilicate Glass Layer on Late Bronze Age Mycenaean Blue Vitreous Relief Fragments, *European Journal of Glass Science and Technology Part B: Physics and Chemistry of Glasses* **54** (1) (2013) 52-59.
- [256] H. Aguiar, J. Serra, P. González, B. León, Structural study of sol-gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies, *Journal of Non-Crystalline Solids* **355** (2009) 475-480.
- [257] H. Ma, T. Shi, Q. Song, Synthesis and Characterization of Novel PVA/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Hybrid Fibers, *Fibers* **2** (2014) 275-284.
- [258] D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Chapter 3 – Halocompounds, Elsevier, 1991, 29-44.
- [259] A. Cozzi, T. Ohji, *Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Materials and Nuclear Industries XII*: S.V. Stefanovsky, J.C. Marra, A.A. Akatov, Characterization of Vitrified Savannah River Site SB4 Waste Surrogate, John Wiley & Sons, 2004, 127-140.
- [260] M. Sitarz, W. Mozgawa, M. Handke, Rings in the structure of silicate glasses, *Journal of Molecular Structure* **511-512** (1999) 281-285.

- [261] G. Yang, *Advances in Future Manufacturing Engineering*: M. Wang, Y. Li, W. Xu, Z. Huang, The luminescence Property of Rhodamine B grafted in different structured channels of mesoporous silicate, Taylor & Francis Group, 2015, 149-155.
- [262] Z. Aytac, A. Celebioglu, Z.I. Yildiz, T. Uyar, Efficient Encapsulation of Citral in Fast-Dissolving Polymer-Free Electrospun Nanofibers of Cyclodextrin Inclusion Complexes: High Thermal Stability, Longer Shelf-Life, and Enhanced Water Solubility of Citral, *Nanomaterials* **8** (10) (2018) 793, 15 str.
- [263] J. Cui, B. Li, C. Zou, C. Zhang, S. Wang, Direct Synthesis of  $\alpha$ -Silicon Nitride Nanowires from Silicon Monoxide on Alumina, *Nanomaterials and Nanotechnology* **5** (2015) 32, 6 str.
- [264] L. Zhou, D. Chen, W. Luo, Y. Wang, Y. Yu, F. Liu, Transparent glass ceramic containing  $\text{Er}^{3+}:\text{CaF}_2$  nano-crystals prepared by sol-gel method, *Materials Letters* **61** (2007) 3988-3990.
- [265] S. Fujihara, C. Mochizuki, T. Kimura, Formation of  $\text{LaF}_3$  microcrystals in sol-gel silica, *Journal of Non-Crystalline Solids* **244** (1999) 267-274.
- [266] W. Luo, Y. Wang, F. Bao, L. Zhou, X. Wang, Crystallization behavior of  $\text{PbF}_2\text{-SiO}_2$  based bulk xerogels, *Journal of Non-Crystalline Solids* **347** (2004) 31-38.
- [267] B.-C. Hong, K. Kawano, Syntheses of Eu-Activated Alkaline Earth Fluoride  $\text{MF}_2$  (M = Ca, Sr) Nanoparticles, *Japanese Journal of Applied Physics* **46** (9B) (2007) 6319-6323.
- [268] N.G. Zhuravleva, N.A. Sapoletova, A.A. Eliseev, A.V. Lukashin, Y.D. Tretyakov, U. Kynast, The synthesis of monodisperse trioctylphosphine oxide-capped  $\text{EuF}_3$  nanoparticles, *Optical Materials* **28** (2006) 606-609.
- [269] R. Camprostrini, M. Ischia, G. Casturan, L. Armelao, Sol-gel synthesis and pyrolysis study of oxyfluoride silica gels, *Journal of the Science and Technology* **23** (2002) 107-111.
- [270] N. Pawlik, B. Szpikowska-Sroka, M. Sołtys, W.A. Pisarski, Optical properties of silica sol-gel materials singly- and doubly-doped with  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Gd}^{3+}$  ions, *Journal of Rare Earths* **34** (8) (2016) 786-795.
- [271] B. Szpikowska-Sroka, N. Pawlik, T. Goryczka, W.A. Pisarski, Influence of silicate sol-gel host matrices and catalyst agents on luminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$  under different excitation wavelengths, *RSC Advances* **5** (2015) 98773-98782.
- [272] N. Pawlik, B. Szpikowska-Sroka, E. Pietrasik, T. Goryczka, W.A. Pisarski, Photoluminescence and energy transfer in transparent glass-ceramics based on  $\text{GdF}_3:\text{RE}^{3+}$  (RE = Tb, Eu) nanocrystals, *Journal of Rare Earths* (w druku).

## 7. Dorobek naukowy

---

### Wykaz publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej:

1. **N. Pawlik**, B. Szpikowska-Sroka, E. Pietrasik, T. Goryczka, W.A. Pisarski, **Photoluminescence and energy transfer in transparent glass-ceramics based on  $GdF_3:RE^{3+}$  (RE = Tb, Eu) nanocrystals**, *Journal of Rare Earths* (w druku), IF = 2,524, MNiSW = 25 pkt.
2. **N. Pawlik**, B. Szpikowska-Sroka, E. Pietrasik, T. Goryczka, M. Dulski, A.S. Swinarew, M. Zubko, J. Lełątko, W.A. Pisarski, **Reddish-orange  $Eu^{3+}$ -doped sol-gel emitters based on  $LaF_3$  nanocrystals – synthesis, structural and photoluminescence investigations**, *Optical Materials* 89 (2019) 276-282, IF = 2,320, MNiSW = 30 pkt.
3. **N. Pawlik**, B. Szpikowska-Sroka, E. Pietrasik, T. Goryczka, W.A. Pisarski, **Structural and luminescence properties of silica powders and transparent glass-ceramics containing  $LaF_3:Eu^{3+}$  nanocrystals**, *Journal of the American Ceramic Society* 101 (2018) 4654-4668, IF = 2,841, MNiSW = 45 pkt.
4. **N. Pawlik**, B. Szpikowska-Sroka, M. Sołtys, W.A. Pisarski, **Optical properties of silica sol-gel materials singly- and doubly-doped with  $Eu^{3+}$  and  $Gd^{3+}$  ions**, *Journal of Rare Earths* 34 (8) (2016) 786-795, IF = 1,261, MNiSW = 25 pkt.
5. **N. Pawlik**, B. Szpikowska-Sroka, A.S. Swinarew, M. Łęźniak, W.A. Pisarski, **Structural and optical properties of  $Eu^{3+}/Gd^{3+}$  ions in silica xerogels and powders obtained by sol-gel method**, *Journal of Molecular Structure* 1126 (2016) 29-36, IF = 1,602, MNiSW = 20 pkt.
6. B. Szpikowska-Sroka, **N. Pawlik**, W.A. Pisarski, **Influence of  $Gd^{3+}$  concentration on luminescence properties of  $Eu^{3+}$  ions in sol-gel materials**, *Journal of Molecular Structure* 1126 (2016) 259-264, IF = 1,602, MNiSW = 20 pkt.
7. B. Szpikowska-Sroka, **N. Pawlik**, T. Goryczka, W.A. Pisarski, **Influence of silicate sol-gel host matrices and catalyst agents on luminescence properties of  $Eu^{3+}/Gd^{3+}$  under different excitation wavelengths**, *RSC Advances* 5 (2015) 98773-98782, IF = 3,84, MNiSW = 35 pkt.
8. B. Szpikowska-Sroka, **N. Pawlik**, A.S. Swinarew, W.A. Pisarski, **Luminescence of  $Eu^{3+}/Gd^{3+}$  co-doped silicate sol-gel powders**, *Journal of Luminescence* 166 (2015) 356-360, IF = 2,367, MNiSW = 35 pkt.



## Wykaz pozostałych publikacji

1. B. Szpikowska-Sroka, **N. Pawlik**, M. Bańczyk, W.A. Pisarski, **Tb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> co-doped silica xerogels prepared via low-temperature sol-gel method and their luminescence properties**, *Materials Letters* 235 (2019) 101-103, IF = 2,687, MNiSW = 35 pkt.
2. **N. Pawlik**, B. Szpikowska-Sroka, M. Bańczyk, W.A. Pisarski, **Multicolor emission in silica sol-gel materials co-doped with Tb<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> for near-UV photonic devices**, *SPIE Proceedings, Conference: Fiber Lasers and Glass Photonics: Materials through Applications* (2018) 106833G.
3. B. Szpikowska-Sroka, **N. Pawlik**, T. Goryczka, W.A. Pisarski, **Effect of the initial reagents concentration on final crystals size and luminescence properties of PbF<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphors**, *Journal of Alloys and Compounds* 730 (2018) 150-160, IF = 3,133, MNiSW = 35 pkt.
4. B. Szpikowska-Sroka, **N. Pawlik**, T. Goryczka, M. Bańczyk, W.A. Pisarski, **Influence of activator concentration on green-emitting Tb<sup>3+</sup>-doped materials derived by sol-gel method**, *Journal of Luminescence* 188 (2017) 400-408, IF = 2,693, MNiSW = 35 pkt.
5. B. Szpikowska-Sroka, **N. Pawlik**, T. Goryczka, E. Pietrasik, M. Bańczyk, W.A. Pisarski, **Lead fluoride β-PbF<sub>2</sub> nanocrystals containing Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> ions embedded in sol-gel materials: Thermal, structural and optical investigations**, *Ceramics International* 43 (2017) 8424-8432, IF = 2,758, MNiSW = 40 pkt.
6. B. Szpikowska-Sroka, **N. Pawlik**, L. Żur, R. Czoik, T. Goryczka, W.A. Pisarski, **Effect of fluoride ions on the optical properties of Eu<sup>3+</sup>:PbF<sub>2</sub> nanocrystals embedded into sol-gel host materials**, *Materials Chemistry and Physics* 174 (2016) 138-142, IF = 2,259, MNiSW = 30 pkt.
7. B. Szpikowska-Sroka, **N. Pawlik**, T. Goryczka, W.A. Pisarski, **Technological aspects for Tb<sup>3+</sup>-doped luminescent sol-gel nanomaterials**, *Ceramics International* 41 (2015) 11670-11679, IF = 2,086, MNiSW = 40 pkt.

## Wykaz prezentacji przedstawionych podczas konferencji naukowych

1. **N. Pawlik**, B. Szpikowska-Sroka, T. Goryczka, W.A. Pisarski, **Charakterystyka strukturalna oraz fotoluminescencyjna materiałów zol-żelowych zawierających nanokrystaliczne fazy fluorkowe typu MF<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> (M = Y, La, Gd)**, *Sekcja Studencka Polskiego Towarzystwa Chemicznego – Zjazd Zimowy 2018*, Warszawa, 08.12.2018 r.

2. **N. Pawlik**, B. Szpikowska-Sroka, T. Goryczka, W.A. Pisarski, **Fabrication of fluoride nanocrystals in sol-gel materials and their spectroscopic properties**, *Porous Glasses Special Glasses (PGL'18)*, Szklarska Poręba, 13-16.09.2018 r.
3. E. Martula, **N. Pawlik**, B. Szpikowska-Sroka, W.A. Pisarski, **Spektroskopia optyczna jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w materiałach typu szkło-ceramika z rozproszoną fazą krystaliczną  $\text{LaF}_3$** , *VII Ogólnopolska konferencja naukowa „Pomiędzy Naukami – Zjazd Fizyków i Chemików”*, Chorzów, 14.09.2018 r.
4. **N. Pawlik**, B. Szpikowska-Sroka, T. Goryczka, W.A. Pisarski, **Sol-gel materials containing  $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$  nanocrystals: fabrication, structure and luminescence properties**, *10<sup>th</sup> International Conference on f-Elements (ICFE-10)*, Lozanna, Szwajcaria, 03-06.09.2018 r.
5. **N. Pawlik**, B. Szpikowska-Sroka, T. Goryczka, W.A. Pisarski, **Photoluminescence and energy transfer in transparent glass-ceramics based on  $\text{GdF}_3:\text{RE}^{3+}$  ( $\text{RE} = \text{Tb}, \text{Eu}$ ) nanoparticles**, *5<sup>th</sup> International Conference on Rare Earth Materials (REMAT)*, Wrocław, 16-18.05.2018 r.
6. **N. Pawlik**, B. Szpikowska-Sroka, E. Martula, G. Skrzyński, W.A. Pisarski, **Generacja emisji przestrajalnej w zakresie światła widzialnego w matrycach zol-żelowych współdomieszkowanych jonami  $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  do potencjalnych zastosowań w fotonice**, *XII Seminarium Naukowe „Aktualne Problemy Chemii Analitycznej”*, Katowice, 11.05.2018 r.
7. B. Szpikowska-Sroka, **N. Pawlik**, M. Żaba, A. Rzyman, K. Stopa, **Otrzymywanie aerożeli krzemionkowych**, *XII Seminarium Naukowe „Aktualne Problemy Chemii Analitycznej”*, Katowice, 11.05.2018 r.
8. **N. Pawlik**, B. Szpikowska-Sroka, M. Bańczyk, W.A. Pisarski, **Multicolor emission in silica sol-gel materials co-doped with  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  for near-UV photonic devices**, *SPIE Photonics Europe – Fiber Lasers and Glass Photonics: Materials through Applications*, Strasburg, Francja, 22-26.04.2018 r.
9. **N. Pawlik**, B. Szpikowska-Sroka, T. Goryczka, W.A. Pisarski, **Nanostruktury fluorkowe rozproszone w zol-żelowych materiałach typu szkło-ceramika domieszkowanych jonami europu i terbu do zastosowań w optoelektronice**, *VI Ogólnopolska konferencja naukowa „Pomiędzy Naukami – Zjazd Fizyków i Chemików”*, Chorzów, 15.09.2017 r.
10. **N. Pawlik**, B. Szpikowska-Sroka, W.A. Pisarski, **Structural characterization and luminescence properties of  $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$  nanocrystalline silica powders and transparent glass-ceramics prepared via sol-gel technique**, *19<sup>th</sup> International Sol-Gel Conference*, Liege, Belgia, 03-08.09.2017 r.
11. **N. Pawlik**, B. Szpikowska-Sroka, E. Pietrasik, W.A. Pisarski, **Novel reddish-orange sol-gel emitters based on  $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$  nanocrystallites – synthesis, structural and photoluminescence investigations**, *6<sup>th</sup> International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (IWASOM)*, Gdańsk, 09-14.07.2017 r.

12. **N. Pawlik**, B. Szpikowska-Sroka, W.A. Pisarski, **Charakterystyka strukturalna kserożeli krzemionkowych pojedynczo domieszkowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$  oraz ich fotoluminescencja w zakresie światła widzialnego**, *XI Seminarium naukowe „Aktualne Problemy Chemii Analitycznej”*, Katowice, 12.05.2017 r.
13. **N. Pawlik**, B. Szpikowska-Sroka, W.A. Pisarski, **Luminescencja jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w szklano-ceramicznych materiałach zol-żelowych z rozproszoną fazą krystaliczną  $\text{SrF}_2$** , *V Ogólnopolska konferencja naukowa „Pomiędzy Naukami – Zjazd Fizyków i Chemików”*, Chorzów, 16.09.2016 r.
14. **N. Pawlik**, B. Szpikowska-Sroka, W.A. Pisarski, **An investigation of the optical properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped xerogels and transparent glass-ceramics fabricated by sol-gel method**, *6<sup>th</sup> International Conference on Excited States of Transitions Elements (ESTE)*, Polanica Zdrój, 21-26.08.2016 r.
15. **N. Pawlik**, A. Mosiądz, B. Szpikowska-Sroka, W.A. Pisarski, **Wpływ stężenia jonów  $\text{Tb}^{3+}$  na zieloną fotoluminescencję w szklach otrzymanych niskotemperaturową metodą zol-żel**, *X Seminarium naukowe „Aktualne Problemy Chemii Analitycznej”*, Katowice, 13.05.2016 r.
16. **N. Pawlik**, J. Fiut, B. Szpikowska-Sroka, W.A. Pisarski, **Charakterystyka spektroskopowa szkieł i transparentnych materiałów szklano-ceramicznych aktywowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$** , *X Seminarium naukowe „Aktualne Problemy Chemii Analitycznej”*, Katowice, 13.05.2016 r.
17. **N. Pawlik**, B. Szpikowska-Sroka, W.A. Pisarski, **Optical properties of silica sol-gel materials singly- and doubly-doped with  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Gd}^{3+}$  ions**, *4<sup>th</sup> International Conference on Rare Earth Materials (REMAT)*, Ślęza/Wrocław, 26-28.10.2015 r.
18. **N. Pawlik**, B. Szpikowska-Sroka, W.A. Pisarski, **Właściwości spektroskopowe proszków i kserożeli podwójnie domieszkowanych jonami europu i gadolinu**, *IV Ogólnopolska konferencja naukowa „Pomiędzy Naukami – Zjazd Fizyków i Chemików”*, Chorzów, 18.09.2015 r.
19. **N. Pawlik**, B. Szpikowska-Sroka, W.A. Pisarski, **Optical properties of  $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$  ions in silica xerogels and powders obtained by sol-gel method**, *XIII<sup>th</sup> International Conference on Molecular Spectroscopy (ICMS)*, Wrocław, 09-13.09.2015 r.
20. B. Szpikowska-Sroka, **N. Pawlik**, W.A. Pisarski, **Influence of  $\text{Gd}^{3+}$  concentration on luminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in sol-gel materials**, *XIII<sup>th</sup> International Conference on Molecular Spectroscopy (ICMS)*, Wrocław, 09-13.09.2015 r.
21. **N. Pawlik**, M. Adamus, B. Szpikowska-Sroka, R. Czoik, W.A. Pisarski, **Wpływ stężenia  $\text{Gd}^{3+}$  na luminescencję jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w krzemianowych materiałach zol-żelowych**, *IX Seminarium naukowe „Aktualne Problemy Chemii Analitycznej”*, Katowice, 15.05.2015 r.

22. **N. Pawlik**, B. Szpikowska-Sroka, W.A. Pisarski, **Wpływ zwiększonej zawartości jonów Gd<sup>3+</sup> na czas trwania luminescencji w zakresie widzialnym w materiałach podwójnie domieszkowanych jonami Eu<sup>3+</sup> i Gd<sup>3+</sup>**, *Sekcja Studencka Polskiego Towarzystwa Chemicznego - Zjazd Zimowy 2014*, Wrocław, 13.12.2014 r.
23. **N. Pawlik**, B. Szpikowska-Sroka, L. Żur, R. Czoik, W. Pisarski, **Wpływ preparatyki na transfer energii Gd<sup>3+</sup>-Eu<sup>3+</sup> w zol-żelowych materiałach luminescencyjnych**, *III Ogólnopolska konferencja naukowa „Pomiędzy Naukami – Zjazd Fizyków i Chemików*, Chorzów, 26.09.2014 r.
24. B. Szpikowska-Sroka, A. Psiuk, **N. Pawlik**, N. Heliosz, R. Czoik, W. Pisarski, **Otrzymywanie szkieł zol-żelowych domieszkowanych jonami terbu**, 57. *Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego*, Częstochowa, 14-18.09.2014 r.
25. B. Szpikowska-Sroka, **N. Pawlik**, R. Czoik, W. Pisarski, **Wzmocniona czerwona luminescencja proszków podwójnie domieszkowanych jonami Eu<sup>3+</sup> i Gd<sup>3+</sup>**, *VIII Seminarium naukowe: „Aktualne problemy chemii analitycznej”*, Katowice, 16.05.2014 r.
26. B. Szpikowska-Sroka, N. Heliosz, **N. Pawlik**, L. Żur, R. Czoik, W. Pisarski, **Wpływ preparatyki na luminescencję jonów Tb<sup>3+</sup> w szklach tlenkowo-fluorkowych otrzymanych metodą zol-żel**, *VIII Seminarium naukowe: „Aktualne problemy chemii analitycznej”*, Katowice, 16.05.2014 r.
27. M. Żądło, B. Szpikowska-Sroka, **N. Pawlik**, L. Żur, T. Goryczka, R. Czoik, W. Pisarski, **Konwersja w dół w tlenkowo-fluorkowych materiałach zol-żelowych domieszkowanych jonami Eu<sup>3+</sup>**, *VIII Seminarium naukowe: „Aktualne problemy chemii analitycznej”*, Katowice, 16.05.2014 r.
28. **N. Pawlik**, B. Szpikowska-Sroka, L. Żur, R. Czoik, W. Pisarski, **Transfer energii Gd<sup>3+</sup>-Eu<sup>3+</sup> w szklach zol-żelowych**, *II Ogólnopolska konferencja naukowa „Pomiędzy Naukami – Zjazd Fizyków i Chemików”*, Chorzów, 27.09.2013 r.
29. B. Szpikowska-Sroka, **N. Pawlik**, L. Żur, R. Czoik, W. Pisarski, **Zjawisko konwersji w dół w szklach zol-żelowych domieszkowanych jonami Eu<sup>3+</sup>**, *VII Seminarium naukowe: „Aktualne problemy chemii analitycznej”*, Katowice, 17.05.2013 r.
30. **N. Pawlik**, A. Psiuk, B. Szpikowska-Sroka, R. Czoik, L. Żur, W. Pisarski, **Właściwości optyczne materiałów zol-żelowych aktywowanych jonami europu**, *I Ogólnopolska konferencja naukowa „Pomiędzy Naukami – Zjazd Fizyków i Chemików”*, Chorzów, 05.10.2012 r.
31. B. Szpikowska-Sroka, A. Psiuk, **N. Pawlik**, R. Czoik, L. Żur, W. Pisarski, **Synteza materiałów optycznych metodą zol-żel**, 55. *Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego*, Białystok, 16-20.09.2012 r.

32. B. Szpikowska-Sroka, L. Żur, R. Czoik, **N. Pawlik**, W. Krok, W. Pisarski, **Nanokryształy fluorkowe rozproszone w matrycy zol-żelowej domieszkowane jonami europu**, *VI Seminarium naukowe „Aktualne problemy chemii analitycznej”*, Katowice, 18.05.2012 r.