

Development of novel oxyfluoride glasses and glass ceramics for photoluminescence material by a containerless processing

Hyerin Jo, Minsung Hwang, Youngjin Lee and Jaeyeop Chung[†]

Display Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

(Received August 25, 2023)

(Revised September 6, 2023)

(Accepted September 11, 2023)

Abstract In this study, novel $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-BaF}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ oxyfluoride glasses and glass ceramics were developed by a containerless processing. Differential thermal analysis (DTA) analysis was performed to analyze the thermophysical properties of oxyfluoride glasses doped with Eu_2O_3 , and photoluminescence (PL) characteristics were analyzed to evaluate the luminous efficiency depending on the degree of crystallinity. The glass transition temperature decreased with increasing BaF_2 concentration since BaF_2 acts as a network modifier in this glass system. In addition, thermal stability which can be estimated by the difference between the glass transition temperature and the onset temperature of the crystallization decreased with increasing BaF_2 contents. The peak related to the BaF_2 crystal was confirmed after the crystallization by X-ray Diffraction (XRD) analysis. Photoluminescence intensity increased after the crystallization which indicates that the Eu^{3+} ions are sited in BaF_2 crystal. La $3d_{5/2}$ x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and F1s XPS spectra were analyzed to precisely understand the behavior of the fluorine ion in the glass structure. Fluorine tends to bond with the network modifying cations such as La^{3+} and Ba^{2+} ions and after the crystallization the La-F bonds decreased because F⁻ ions used to form BaF_2 crystals.

Key words Oxyfluoride glass, Photoluminescence, Glass structure, Crystallization

무용기 용융법을 활용한 형광소재용 결정화 유리 개발

조혜린, 황민성, 이영진, 정재엽[†]

한국세라믹기술원 디스플레이소재센터, 진주, 52951

(2023년 8월 25일 접수)

(2023년 9월 6일 심사완료)

(2023년 9월 11일 게재확정)

요약 본 연구에서는 containerless processing 법을 활용하여 새로운 형광 소재용 $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-BaF}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 계 유리 및 결정화 유리를 개발하였다. 또한 조성 및 결정화 정도에 따른 유리의 열적, 광학적, 구조적 특성 변화를 분석하였다. 유리 조성에 따른 열적 특성은 DTA 분석을 통해 이루어졌으며, BaF_2 함량의 증가에 따라 유리전이온도 및 유리화능이 급격히 감소하는 것을 확인하였다. 유리의 결정화 특성은 XRD 분석을 통해 확인되었으며, BaF_2 결정상의 결정화 정도에 따라 발광 효율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 유리구조 내에서 fluorine 이온의 결합특성을 분석하기 위해 La $3d_{5/2}$ XPS 및 F 1s XPS 스펙트럼을 분석하였다. fluorine 이온은 유리내에서 network modifier 역할을 하는 Ba^{2+} 및 La^{3+} 이온과 주로 결합하는 것을 확인할 수 있었고, 결정화 과정에서 La-F 결합이 감소하고 Ba-F 결합이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

1. 서론

LED는 수명이 길고 발광 특성이 뛰어나기 때문에 중요한 고체 광원 중 하나로 주목받고 있다[1]. 새로운 형광체를 개발하는 데에 중요한 역할을 하는 것은 희토류

가 도핑된 결정화 유리이다. 다양한 형광체 재료 중 희토류를 포함한 결정화 유리는 발광 효율이 뛰어나고 높은 탄성 계수 및 경도를 가진다는 장점에 의해 차세대 형광 소재로 주목받고 있다[2]. 이러한 결정화 유리는 쿼츠, 조리 기구 등 일상생활에서 활용될 뿐 아니라 건축, 자동차, 통신, 광학 분야에서도 각광받고 있다[2-4]. 일반적으로 Dy^{3+} , Er^{3+} , Eu^{3+} , La^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} 등의 희토류 이온을 유리에 도핑하면 우수한 광학적 특성을 가

[†]Corresponding author
E-mail: jyyj.chung@kicet.re.kr

지기 때문에 LED, 디스플레이, 광섬유, 고체 레이저, 광통신 레이저 증폭기, 집적 광학 부품 분야 등에 폭넓게 사용할 수 있다[2,4-8].

Fluoride 계 결정 및 유리는 포논 에너지가 낮으므로 희토류 이온을 도핑했을 때 형광 특성이 우수하다는 장점을 가지고 있지만, 수분에 취약하며 화학적 안정성과 기계적 강도가 낮다는 문제점이 있다[3-9]. 한편, oxide 계 유리는 높은 포논 에너지를 가지므로 형광효율이 fluoride 계 결정 및 유리 대비 상대적으로 낮지만, 우수한 기계적 특성 및 화학적 안정성을 가진다. Oxyfluoride 결정화 유리는 oxide 또는 oxyfluoride 계 유리 matrix 내에 fluoride 결정이 석출되어 있는 형태로, 포논 에너지가 낮은 fluoride 계 결정의 장점과 더불어 화학적으로 안정하며 기계적 물성이 우수한 Oxide 계 유리의 장점을 함께 가질 수 있다[10,11]. 최근 연구 결과를 보면 oxyfluoride glass의 또 다른 장점으로 굴절률과 굴절률의 파장에 따른 분산 특성의 제어가 용이하다고 알려져 있다[6,9]. 다양한 oxyfluoride 계 유리 중 lanthanum borate 기반 유리는 굴절률이 높고 열적 안정성이 뛰어나며 La_2O_3 를 다량 함유할 수 있다는 장점이 있다[6]. 이러한 이유로 lanthanum borate 계 oxyfluoride 유리는 다양한 광학 렌즈 소재로 활발히 연구되어지고 있다[8,10,12].

알칼리토류 불화물은 Pb^{2+} 등의 다른 2가 이온 불화물에 비해 희토류 이온에 대한 용해도가 높기 때문에 결정 구조 안에 희토류를 다량 함유할 수 있다는 장점이 있다[13]. 알칼리토류 불화물 격자는 체심입방구조를 가지며 중심에 알칼리토류 이온이 존재한다. 이때 3가의 희토류 이온은 2가의 알칼리토류 양이온을 대체할 수 있다[13]. BaF_2 등 알칼리토류 불화물을 포함한 lanthanum borate 계 유리의 경우 La_2O_3 의 고굴절 특성과 불화물의 저분산 효과를 함께 활용할 수 있어 현재 광학 유리 렌즈 분야에서 폭넓게 연구되고 있다[10,11].

한편, containerless processing 법은 유리 샘플을 O_2 , N_2 등의 가스로 띄운 후에 CO_2 레이저를 활용하여 용융시키는 방법으로, 용융 과정에서 별도의 용기를 사용하지 않아서 용기 벽으로부터 발생하는 불균질한 핵 생성을 방지하고 과냉각을 촉진시키기 때문에, La_2O_3 - TiO_2 계, BaO - TiO_2 계, La_2O_3 - Ga_2O_3 계, Nb_2O_5 - La_2O_3 계 등 기존의 방법으로는 만들기 어려운 새로운 유리 시스템을 개발할 수 있으며, 기존 유리 시스템의 유리화 범위를 확장시킬 수 있다[10,11,14,15]. 이러한 장점 때문에 containerless processing 법을 활용한 new glass의 개발과 관련된 다양한 연구가 전세계적으로 활발히 진행되고 있다[6,10,14,15].

본 연구에서는 containerless processing 법을 이용하여 기존에 보고되지 않은 BaF_2 - La_2O_3 - B_2O_3 계 유리 와 0.25 mol%의 Eu_2O_3 를 첨가한 Eu_2O_3 - BaF_2 - La_2O_3 - B_2O_3 계 유리를 성공적으로 합성하였고, 조성 및 결정화 정도에 따

Table 1
 BaF_2 - La_2O_3 - B_2O_3 new ternary oxyfluoride glasses

Glass name	B_2O_3 (mol%)	La_2O_3 (mol%)	BaF_2 (mol%)
75B15L10BF	75	15	10
75B10L15BF	75	10	15
70B10L20BF	70	10	20
60B10L30BF	60	10	30
50B10L40BF	50	10	40

른 Photoluminescence(PL) 특성을 분석하였다. 추가적으로 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 활용하여, 조성에 따른 fluorine 이온의 결합특성과 결정화에 따른 fluorine 이온의 거동을 분석하였다.

2. 실험 방법

BaF_2 - La_2O_3 - B_2O_3 계 유리 제조를 위해 BaF_2 , La_2O_3 , B_2O_3 , Eu_2O_3 원료를 사용하였다. Table 1에 표기된 화학 조성의 유리는 containerless processing 법을 통해 합성하였다. 결정화 정도에 따른 형광 특성 분석을 위해 50B10L40BF 조성에 0.25 mol%의 Eu_2O_3 가 도핑된 유리를 추가 제작하였다. BaF_2 , La_2O_3 , B_2O_3 의 원료로 만든 혼합물을 15~20 MPa의 압력을 가하여 펠렛으로 압축한 후 400°C에서 16시간 동안 소결하였다. 이후 펠렛을 분쇄하고 약 10~20 mg 조각을 aerodynamic levitation furnace에서 용융하였다. 샘플은 불소 휘발을 최소화시키기 위해 N_2 가스를 이용하여 부양되었고 CO_2 레이저로 용융되었다. 레이저 출력은 약 20~30 W로 진행되었고 1200~1500°C 범위 내에서 샘플을 용융하였다. 유리전이 온도(T_g)는 10°C/min의 승온 속도로 N_2 분위기 하에서 Differential thermal analysis(DTA)를 이용하여 관찰하였다. 결정화 유리의 결정상 분석은 X-Ray 회절분석기(X-ray Diffraction, XRD)로 수행하였다. XPS 측정은 F1s, La3d 스펙트럼을 C1s(284.6 eV)를 기준으로 보정한 후 진행하였다. 결정화 유리에 생성된 Fluoride 결정의 영향으로 인한 발광 특성은 Photoluminescence(PL) 기기를 이용하여 400~750 nm 영역에서 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1에 기존의 용융 방식과 containerless processing 법을 비교한 그림을 나타내었다. 기존의 용융 방식을 사용하면 용기 벽면에 불균질한 이종의 핵이 성장할 수 있지만, containerless processing 법은 O_2 , N_2 등의 가스로 샘플을 공중에 띄운 후 CO_2 레이저로 녹이는 방식이므로 용기를 사용하지 않기 때문에 용기 벽면에서의 불균

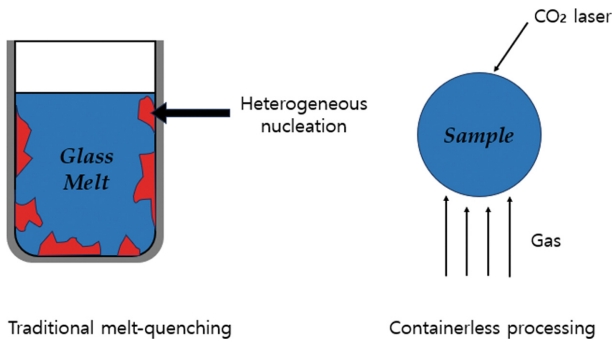


Fig. 1. Characteristic of containerless processing compared to the traditional melt-quenching.

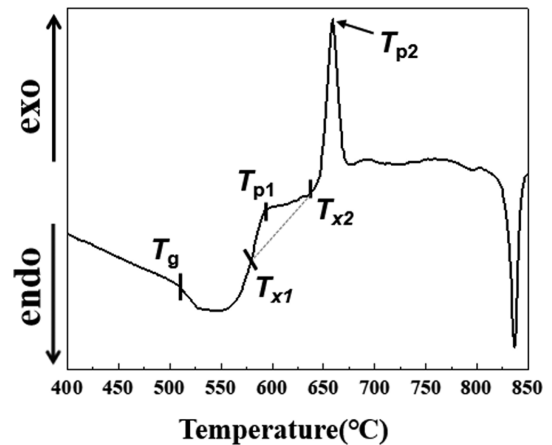


Fig. 2. DTA curve of 50B10L40BF glass.

질한 핵 생성을 막을 수 있다. 또한, 용융 상태에서 과냉각을 촉진시켜 new glass의 개발 및 신규 유리 조성을 디자인 하는데 매우 적합하다.

DTA 분석을 통해 확인된 각 샘플의 유리전이온도(T_g), 결정화시작온도(T_x), 최대 결정화온도(T_p) 등은 Table 2에 나타내었다. Table 2를 참고하여 열처리 온도 및 시간을 결정하였다. Figure 2는 $BaF_2-La_2O_3-B_2O_3$ 계 유리의 DTA 분석 결과를 나타낸 것이다. Figure 2에서 나타냈듯이 50B10L40BF 샘플의 유리전이온도(T_g)는 $520^\circ C$ 로 나타났고 2개의 결정화온도(T_p)와 연관된 peak은 각각 $590^\circ C(T_{p1})$ 와 $660^\circ C(T_{p2})$ 로 관찰되었다. 결정화시작온도(T_x)는 $580^\circ C(T_{x1})$, $640^\circ C(T_{x2})$ 인 것으로 확인되었다. 유리

형성능력 또는 열적 안정성의 지표로 확인되는 $\Delta T(T_x - T_g)$ 는 $60^\circ C$ 였고 Table 2에 나타난 것처럼 BaF_2 함량이 증가할수록 T_g 및 ΔT 가 감소하는 것으로 확인되었다. 이는 BaF_2 가 유리 내에서 network modifier로 작용하면서 유리 구조를 약화시키며, 유리의 불균질도를 증가시키기 때문으로 예상된다.

XRD 분석 결과는 Fig. 3에 나타내었다. XRD 분석을 통해 DTA curve의 첫 번째 발열 피크 T_p 에 해당하는 결정상은 BaF_2 임을 확인하였다[16]. 50B10L40BF 샘플과 추가로 0.25 mol%의 Eu_2O_3 를 도핑한 결정화 유리의 XRD

Table 2
Thermal property of $BaF_2-La_2O_3-B_2O_3$ system glasses

Glass name	T_g ($^\circ C$)	T_{x1}/T_{x2} ($^\circ C$)	$\Delta T(T_x - T_g)$ ($^\circ C$)	T_{p1}/T_{p2} ($^\circ C$)
75B15L10BF	648	748	100	757
75B10L15BF	623	721/753	98	733/776
70B10L20BF	603	687/710	84	697/727
60B10L30BF	560	630/675	70	640/695
50B10L40BF	520	580/640	60	590/660

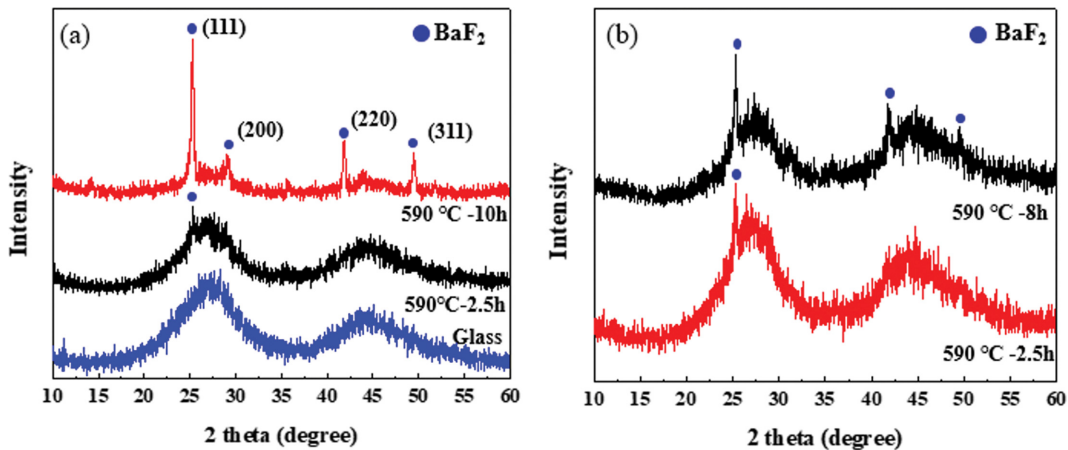


Fig. 3. XRD patterns of the glass and glass ceramic samples: (a) 50B10L40BF glass and glasses ceramics (b) 0.25 mol% Eu_2O_3 doped 50B10L40BF glass ceramics.

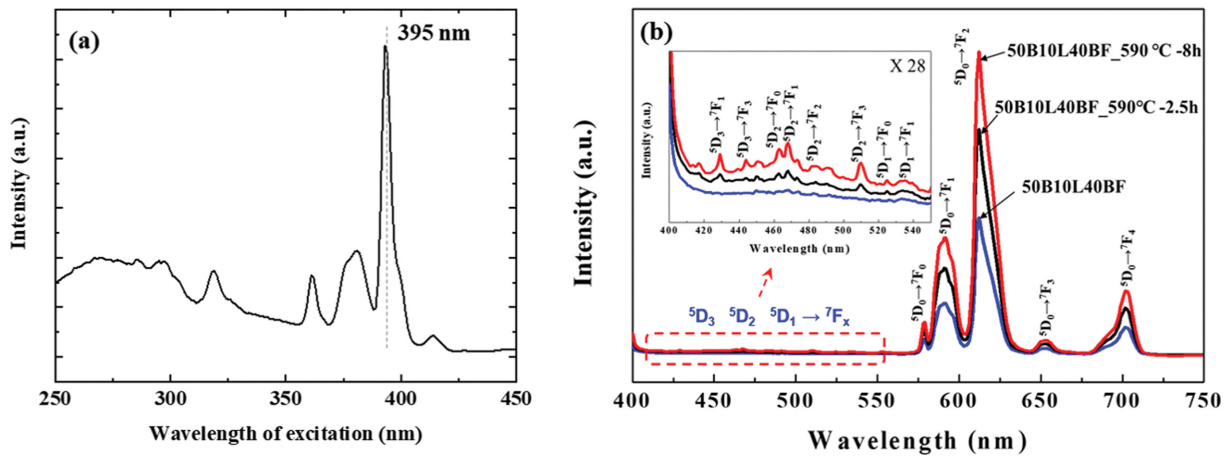


Fig. 4. (a) Excitation spectra and (b) Fluorescence of 0.25 mol% Eu_2O_3 doped 50B10L40BF glass and glass ceramics.

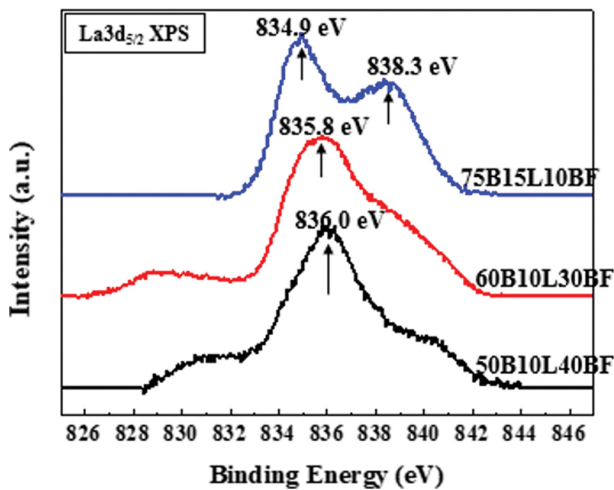


Fig. 5. Normalized $\text{La}3d_{5/2}$ XPS spectra of glass samples.

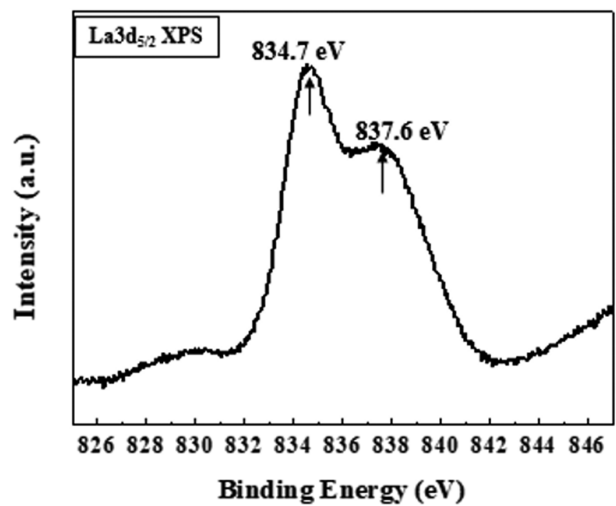


Fig. 6. $\text{La}3d_{5/2}$ XPS spectra of 50B10L40BF heat treated at $590^\circ\text{C}_{10\text{h}}$.

분석 결과를 비교해보면 거의 일치하는 것을 확인하였다.

Figure 4(a)의 결과와 같이, Eu^{3+} 이온의 여기 스펙트럼은 395 nm에서 가장 강한 흡수를 나타냈고 이는 선행 연구의 결과와 일치한다[17]. Figure 4(b)는 0.25 mol%의 Eu_2O_3 를 도핑한 결정화 유리의 열처리 시간에 따른 PL 분석 결과이다. Figure 4(b)의 주요 peak은 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition과 관련된 peak이며 50B10L40BF 샘플의 열처리 시간이 길어질수록 peak intensity가 증가함을 확인하였다. 즉, 결정화도가 증가할수록 형광 효율이 향상됨을 확인하였다. 이 외에도 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ transition과 관련된 peak들 모두 결정화 시간이 길어질수록 intensity가 증가하는 것을 확인하였다. $400\sim 550\text{ cm}^{-1}$ 의 파장영역은 주로, $^5\text{D}_{1,3} \rightarrow ^7\text{F}_x$ transition과 관련된 부분으로 결정화 정도에 따른 peak intensity의 변화가 미미하게 나타났지만 열처리 시간이 길어질수록 peak intensity가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 결정화에 따른 형광효율의 증가 원인은 결정화 과정에서

Eu^{3+} 이온이 BaF_2 결정상에 함유되었기 때문으로 추정되며 oxide 계 유리($\sim 1,000\text{ cm}^{-1}$) 대비 BaF_2 결정의 낮은 포논 에너지($300\sim 400\text{ cm}^{-1}$)에 기인한 결과로 예측된다[18,19].

Figure 5는 결정화 유리의 $\text{La}3d_{5/2}$ XPS 스펙트럼을 분석한 결과를 나타내었다. 일반적으로 La_2O_3 의 경우, 두개의 multi peak를 가지며 LaF_3 결정의 경우 하나의 single peak이 나타나는 것으로 알려져 있다. Figure 5에서 보듯이 BaF_2 함량이 늘어날수록 La_2O_3 와 유사한 형태에서 LaF_3 와 유사한 형태로 peak이 변형되는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 BaF_2 함량이 늘어날수록 La-O 결합보다 La-F 결합이 늘어났기 때문으로 예상된다. La^{3+} 이온 주위에는 O^{2-} , F^- 이온이 함께 존재하는데 열처리를 통해 BaF_2 결정상이 생성되면 Fig. 6에 나타나듯이 La_2O_3 peak의 형태와 유사해지는 것으로 보아 결정화가 진행되면서 La^{3+} 주위의 F^- 이온이 Ba^{2+} 와 결합하고 La^{3+} 이온

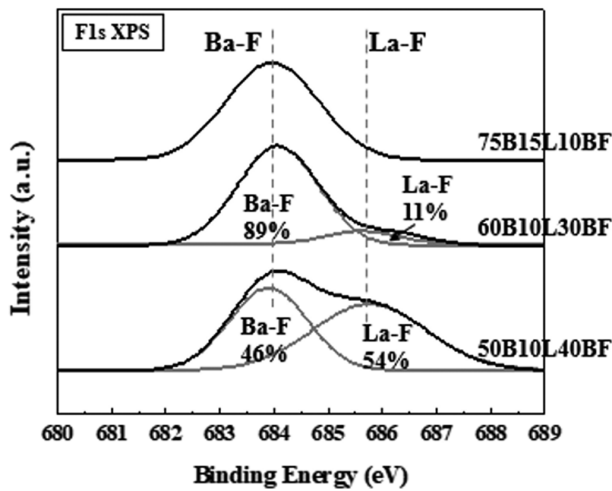


Fig. 7. Normalized F1s spectra of glass samples.

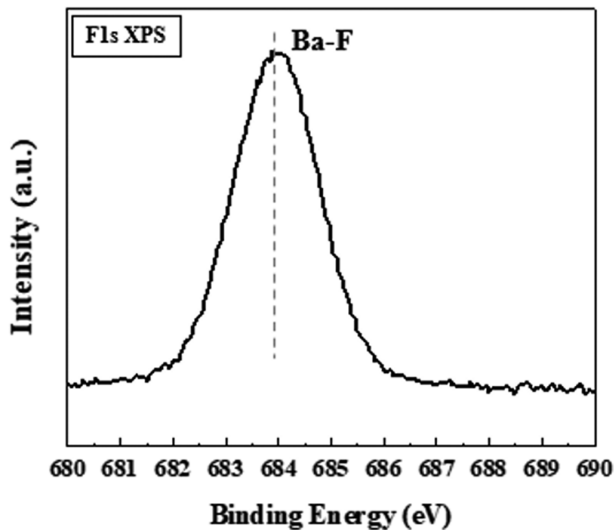


Fig. 8. F1s spectra of 590°C_10 h heat treated 50B10L40BF.

주위에는 다시 O^{2-} 이온이 많아지는 것으로 판단된다.

좀 더 정확한 fluoride의 거동을 파악하기 위해 F1s XPS를 추가로 분석하였으며, 그 결과는 Fig. 7에 나타내었다. BaF_2 함량이 제일 높은 50B10L40BF 샘플에서 Ba-F 결합과 La-F 결합의 비율은 각각 46%, 54%로 확인하였다. BaF_2 함량이 많아질수록 La-F 결합 비율은 뚜렷하게 증가하였다. 이때 F^- 이온은 La^{3+} , Ba^{2+} 이온과는 결합하지만 B^{3+} 이온과는 결합하지 않는다는 것을 확인할 수 있다. 또한, Fig. 8의 결과와 같이, 열처리를 통한 BaF_2 결정상이 형성된 후에는 Ba-F 결합 peak 만 뚜렷하게 나타나는데 이는 La-F 결합에 사용되었던 F 이온이 BaF_2 의 결정화에 사용되었기 때문으로 예상되며, La3d peak의 분석결과와 일치함을 확인하였다. ^{19}F Magic Angle Spinning(MAS)-NMR과 MD simulation을 통해 35 BaF_2 -15 La_2O_3 -50 B_2O_3 (mol%) 유리의 구조를 분석한 선행 연

구 결과를 바탕으로 위와 같은 조성에서 fluorine 이온은 유리 구조 내에서 network modifier 역할을 하는 La^{3+} , Ba^{2+} 이온과 결합하고 network former 역할을 하는 B^{3+} 이온과는 결합하지 않는다는 점을 확인할 수 있고, 이는 Fig. 7의 결과와 매우 유사하다.

4. 결 론

본 연구에서는 기존에 보고되지 않았던 BaF_2 - La_2O_3 - B_2O_3 계 유리 및 결정화 유리를 containerless processing 법을 활용하여 성공적으로 합성하였다. 열물성은 DTA 분석을 통해 확인하였고 열처리 시간이 길어질수록 XRD 상의 결정화 peak intensity가 증가하는 경향을 보였으며, BaF_2 함량이 증가할수록 T_g 및 ΔT 는 감소하였다. XRD 분석 결과에서 나타나듯이 50B10L40BF 유리를 열처리 시 BaF_2 결정상이 생성되는 것을 확인하였으며, 결정화 정도에 따른 PL 분석 결과를 보면 BaF_2 결정상이 생성된 후 Eu^{3+} 이온이 Ba^{2+} 이온 자리에 대체되어 들어가면서 발광 효율이 개선되는 것을 확인하였다. 유리 조성에 따른 fluorine 이온의 거동과 결정화 정도에 따른 fluorine 이온의 거동은 XPS 스펙트럼 분석을 통해 확인하였으며 oxyfluoride 계 유리 내에서 fluorine은 network modifying cation인 La^{3+} , Ba^{2+} 이온과 주로 결합하고 있음을 확인하였다. 또한 BaF_2 함량이 늘어날수록 La-F 결합이 우세해지는 경향을 보였으나 열처리를 통해 결정상이 생성되면 La-F 결합의 비율이 감소함을 확인하였다.

본 실험에서 채택한 BaF_2 - La_2O_3 - B_2O_3 계 유리 조성은 높은 발광 특성과 높은 굴절률 및 낮은 분산 정도 등 우수한 광학적 특성을 가지는 조성계로 다양한 광학 소재 분야에 폭넓게 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

References

- [1] T. Okura, Y. Nojima, K. Kawada and Y.K. Yamashita, "Photoluminescence properties of rare-earth ion-doped $Na_3YSi_4O_{12}$ -based glass ceramics", Inter. Ceram. 47 (2021) 1940.
- [2] G. Hou, C. Zhang, W. Fu, G. Li, J. Xia and Y. Ping, "Improvement of mechanical strength in Y^{3+}/La^{3+} co-doped silicate glasses for display screen", Inter. Ceram. 45 (2019) 11850.
- [3] M.H. Imanieh, B.E. Yekta, V. Marghussian, S. Shakheshi and I.R. Martín, "Crystallization of nano calcium fluoride in CaF_2 - Al_2O_3 - SiO_2 system", Sol. Stat. Sci. 17 (2013) 76.
- [4] Z. Hu, Y. Wang, F. Bao and W. Luo, "Crystallization behavior and microstructure investigations on LaF_3 containing oxyfluoride glass ceramics", J. Non-Cryst. Sol. 351 (2005) 722.

- [5] M. Shoaib, G. Rooh, R. Rajaramakrishna, N. Chanthima, N. Kiwsakunkran, H.J. Kim, J. Kaewkhao and S. Tuscharoen, "Comparative study of Sm^{3+} ions doped phosphate based oxide and oxy-fluoride glasses for solid state lighting applications", *J. R. Ceram.* 37 (2019) 374.
- [6] J. Xie, M. Zhang, R. Guo, Y. Shi, X. Liu, X. Pan, K. Chen and W. Deng, "Investigation of optical and thermal properties in Er^{3+} -doped Ga_2O_3 - La_2O_3 - Ta_2O_5 glasses fabricated by containerless solidification", *J. All. Com.* 872 (2021) 159651.
- [7] P. Huang, P. Luo, B. Zhou, L. Wang and W. Jiang, "Preparation and luminescence of transparent silica glass-ceramics containing LaF_3 : Eu^{3+} nanocrystals", *Mater. Lett.* 271 (2020) 127764.
- [8] D. Shivaji and M. Gajanan, "Optical study of neodymium doped lanthanum calcium borate glasses of La_2O_3 - 8CaO - $3\text{B}_2\text{O}_3$ system", *Bionano Frontier* 8 (2015) 265.
- [9] T. Kato, S. Hirano, H. Samizo, G. Okada, N. Kawaguchi, K. Shinozaki, H. Masai and T. Yanagida, "Dosimetric, luminescence and scintillation properties of Ce-doped CaF_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 glasses", *J. Non-Cryst Sol.* 509 (2019) 60.
- [10] J. Chung, Y. Yanaba, Y. Nakatsuka, Y. Watanabe and H. Inoue, "Effect of fluorine on the optical properties of BaF_2 - BaO - La_2O_3 - B_2O_3 glasses prepared by containerless processing", *Int. J. Glas. Sci.* 10 (2019) 181.
- [11] J. Chung, K. Kizaki, Y. Nakatsuka, H. Inoue, T. Miyajima and S. Tomeno, "Molecular dynamics simulation of the structure of BaF_2 - BaO - La_2O_3 - B_2O_3 glasses", *J. Phys. Chem.* 127 (2023) 3091.
- [12] Y. Cheng, H. Xiao and W. Guo, "Influences of La^{3+} and Er^{3+} on structure and properties of Bi_2O_3 - B_2O_3 glass", *Inter. Ceram.* 34 (2008) 1335.
- [13] X. Qiao, X. Fan and M. Wang, "Luminescence behavior of Er^{3+} in glass ceramics containing BaF_2 nanocrystals", *Seri. Mater.* 55 (2006) 211.
- [14] Y. Watanabe, A. Masuno and H. Inoue, "Glass formation of rare earth aluminates by containerless processing", *J. Non-Cryst. Sol.* 358 (2012) 3563.
- [15] J.K.R. Weber, "The containerless synthesis of glass", *Int. J. Applied Glass Sci.* 1 (2010) 248.
- [16] C. Bocker and C. Rüssel, "Self-organized nano-crystallisation of BaF_2 from $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}/\text{BaF}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ glasses", *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 1221.
- [17] J. Liao, D. Zhou, B. Yang, R. Liu, Q. Zhang and Q. Zhou, "Sol-gel preparation and photoluminescence properties of $\text{CaLa}_2(\text{MoO}_4)_4$: Eu_3^+ phosphors", *J. Lumin.* 134 (2013) 533.
- [18] J. Pisarska, W.A. Pisarski, R. Lisiecki and W. Romanowski, "Phonon sideband analysis and near-infrared emission in heavy metal oxide glasses", *Mater.* 14 (2021) 121.
- [19] D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, E. Ma and L. Zhou, "Microstructure and luminescence of transparent glass ceramic containing Er^{3+} : BaF_2 nano-crystals", *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 532.