

# 融液冷却過程でのナノ結晶化を利用した 透明ナノ結晶化ガラスファイバー創製と特性評価

産業技術総合研究所 篠崎健二

Properties of Transparent Nanocrystallized Glass Fiber Fabricated by Melt-quenching Process

Kenji Shinozaki

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

本研究では、ガラスの急冷下での透明ナノ結晶化の学理を探求し、さらにそれを利用して透明ナノ結晶化ガラスファイバーを創製し特性を評価することを目的とした。ナノ結晶化しやすいガラスの中距離構造を解析し、ガラスの核形成をしやすいゆらぎを創発することを試みた。急冷下での透明ナノ結晶化ガラスデザインの指針を明らかにし、実際にナノ結晶化ガラスファイバーを創製することに成功した。さらにそのアップコンバージョン発光を検出し、ナノ結晶化ガラスとしての特性を示すことを明らかにした。

The purpose of this study was to explore the theory of transparent nanocrystallization of glass under rapid cooling, and to create and characterize transparent nanocrystallized glass fibers using this process. We analyzed the medium-range structure of nanocrystallizable glass and attempted to generate fluctuations that facilitate glass nucleation. We clarified the guideline for designing transparent nanocrystalline glass under rapid cooling, and succeeded in creating nanocrystalline glass fibers. Furthermore, we detected the up-conversion luminescence of the fibers and found that they exhibit the characteristics of nanocrystallized glass.

## 1. はじめに

ガラスに結晶化処理を施すことで発光特性に優れたガラスを開発する試みが行われている。特に、本研究では近赤外光を可視光に変換するアップコンバージョンに着目した。従来、結晶化ガラスは核形成と成長の2ステップにより製造される。一方で、ガラス転移点以上の温度での長時間熱処理は表面張力や重力などによる変形をもたらす。そのため、ガラスによってはファイバーを曳糸した後に熱処理結晶化すると元の寸法や表面状態を保持することが難しく、また、連続プロセスに適さないなどの問題がある。本研究では、冷却過程のナノ結晶化を試みた。さらに、これを利用して結晶化ガラスファイバーを作製した。

フッ化物ナノ結晶を含む希土類イオンドープ透明酸フッ化物結晶化ガラスは、フォノンエネルギーが低いため、優れた発光特性を示す。さらに、酸化物ガラスマトリックスにより優れた成形性が得られるため、ファイバーデバイスの作製が可能である。このようなガラスセラミックスは、アップコンバージョンファイバーレーザー、光増幅器、照明用途など、フォトニック用途の有望な候補材料である。MF<sub>2</sub>、LnF<sub>3</sub>、RLnF<sub>4</sub> (M: アルカリ土類、Ln: ランタノイド、R: アルカリ) など異なるフッ化物ナノ結晶を用いた酸素フッ化物ガ

ラスセラミックスが報告されている<sup>[1]</sup>。これらのガラス系のナノ結晶化には、2つのメカニズムが重要な役割を担っていると提唱されている。一つは、拡散を抑制して結晶成長速度を低下させることである。多くの透明酸フッ化物ガラスセラミックスのベースガラスはアルミノシリケート系であり、フッ化物ナノ結晶を取り囲むSiO<sub>2</sub>に富む粘性相が拡散障壁として働き、結晶成長を抑制している<sup>[2,3]</sup>。フッ化物ナノ結晶の析出には、拡散を抑制しないとナノ結晶化できないため、低温での熱処理が必要であるが、核生成率が低いため数時間の熱処理が必要である<sup>[1-3]</sup>。もう一つのナノ結晶化機構は、ナノ相分離である。近年、分子動力学(MD)シミュレーションにより、酸化物相とフッ化物相の相分離が明らかにされた<sup>[4-6]</sup>。例えば、34BaF<sub>2</sub>-16Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50SiO<sub>2</sub>ガラスでは、MDはBa-Fリッチのナノ相分離の形成を示唆し、実際に走査透過電子顕微鏡(STEM)により、急冷ガラス中に6nmのBa-Fに富む液滴相の存在が示され、これはMDが予測するサイズと一致している<sup>[5]</sup>。既存のフッ化物リッチ相分離領域がフッ化物結晶に変化し、それが高粘度のアルミノケイ酸塩マトリックスに取り囲まれて、フッ化物ナノ結晶が析出したことが示唆される。したがって、あらかじめ形成されたフッ化物リッチナノ相分離領域が、初期の結晶サイズを支配している。

本研究では、これら従来の結晶化ガラスとは異なり、高速核生成機構のみでナノ結晶化できる新しいガラス材料設計を提案する。特に、ガラス構造の制御による結晶核生成の促進に着目した。ガラスの核生成は、オングストロームスケールの構造秩序、すなわちガラスの短・中距離秩序からナノスケールの秩序構造を生成することである。均質な核生成は熱ゆらぎにより起こり、核生成の頻度は胚の生成頻度と結晶と過冷却液体の界面での原子の付着・離脱の頻度によって表される。本研究では、低粘度三元系における凝集現象について再検討を行った。極性の異なる分子種の混合は、相分離した状態と均一な状態の競合の結果、ナノメートルサイズの分子凝集を誘発し、時には液滴、あるいは二連続構造、逆ミセル構造などの形態を形成することがある<sup>[7-9]</sup>。酸フッ化ガラスにおいても、アニオンの混成により不均一な混合が起こり、適度な極性を持つネットワーク修飾剤による独特の中距離構造をとることが予想される。最近、我々は、酸化物層とフッ化物層が積層したBaAlBO<sub>3</sub>F<sub>2</sub>やBaMgBO<sub>3</sub>Fと構造的に類似したフッ化物ガラスが存在することを報告した<sup>[10-12]</sup>。結合選択性により共有結合とイオン結合が生じ、その親和性の低さにより層状偏析が生じることが示唆されている。本研究では、酸化物ネットワーク全体に存在する短・中距離構造とフッ化物の不均一な混合が核生成と結晶化に与える影響を構造的な観点から検討した。核生成の活性化エネルギーは、析出結晶と同様の密度ゆらぎ、組成ゆらぎ、構造ゆらぎの経路を経て、著しく低減することが可能である<sup>[13-16]</sup>。以上の観点から、フッ素ホウ酸塩ガラスの短・中距離の構造・組成の類似性を考慮し、ナノ結晶化機構を検討した。これらにより見出された指針を基に、透明ナノ結晶化ガラスファイバーを開発し、そのアップコンバージョンを評価した。

## 2. 実験

### 2.1 材料合成

ErF<sub>3</sub>、YbF<sub>3</sub>、BaF<sub>2</sub>、ZnO、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>の純度99.99%の市販粉末を使用した。1ErF<sub>3</sub>-(32.3-x)BaF<sub>2</sub>-xZnO-(66.7-2x/3)B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x=0-50)の組成物の10gバッチを計量して混合し、混合物を白金ルツボに入れて電気炉で950℃で10分間熔融させた。得られた熔融物をカ

ーボンプレート上に流し込み、別のカーボンプレートで厚さ約 1 mm にプレス急冷した。ガラス試料のガラス転移温度  $T_g$  および結晶化ピーク温度  $T_p$  は、昇温速度  $10\text{K min}^{-1}$  で DTA により測定した。ガラス試料は  $\text{CeO}_2$  を用いて研磨、鏡面仕上げを行った。試料の密度はアルキメデス法を用いて求めた。ガラス試料は  $T_p$  または  $550\text{ }^\circ\text{C}$  のいずれか低い温度で熱処理した。試料中の結晶相の存在は、ガラス試料と熱処理した試料の XRD 分析によって調べた。試料中のナノ結晶を同定するために、微粉碎した試料を球面収差補正電界放出透過電子顕微鏡 (Cs 補正 FE-TEM; JEM-2100F, JEOL, Japan) を用いて  $200\text{ kV}$  で観察した。アップコンバージョン発光は、レーザーダイオード (LD) ( $\lambda = 980\text{ nm}$ ) と分光蛍光光度計 (Fluorolog-3, Horiba, Japan) を用いて  $297\text{ K}$  で測定した。急冷段階でのナノ結晶化を実証するために、 $0.2\text{ErF}_3\text{-}1.8\text{YbF}_3\text{-}18\text{BaF}_2\text{-}40\text{ZnO-}35\text{B}_2\text{O}_3\text{-}5\text{SiO}_2$  バッチを上記の条件でプレス急冷して板状試料を作製した。また、白金棒を融液に浸し、 $0.5\text{ m s}^{-1}$  の速度で引き上げるにより、ガラスファイバーを作製した。得られた試料は、XRD、TEM、およびアップコンバージョン発光を計測した。

## 2.2 ガラス構造の特性評価

Boron-11 ( $^{11}\text{B}$ ) MAS NMR 測定は、ECA-800 分光器 ( $18.8\text{ T}$ ,  $800\text{ MHz}$ ) を用いて行った。Fluorine-19 ( $^{19}\text{F}$ ) MAS NMR 分光法は、ECA-600 分光器 ( $14.3\text{ T}$ ,  $600\text{ MHz}$ ) を用いて行った。 $^{11}\text{B}$  NMR スペクトルは  $-19.49\text{ ppm}$  の飽和  $\text{H}_3\text{BO}_3$  溶液を基準とし、 $^{19}\text{F}$  NMR スペクトルは  $-76.55\text{ ppm}$  の  $\text{CF}_3\text{COOH}$  を基準とし、 $\text{CFCl}_3$  基準が  $0\text{ ppm}$  となるようにした。

高エネルギー放射光 X 線回折 (HEXRD) 測定は、ビームライン BL04B2 の回折計を用いて  $297\text{ K}$  で *ex situ* 測定を、SPring-8 の BL08W で *in situ* 測定を行い、透過モードで測定した。測定データは、バックグラウンド、偏光、吸収を補正し、コンプトン散乱の寄与を差し引き、相関関数  $G(r)$  は Faber-Ziman 全構造因子  $S(Q)$  のフーリエ変換で求めた。

## 3. 結果と考察

X 線回折の結果、 $x = 0\text{-}50$  のサンプルは、結晶に関連した鋭いピークを持たないハローパターンを示した。Fig. 1 (a) に熱処理した試料の示差熱分析 (DTA) 曲線と XRD パターンを示す。 $\text{BaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  ガラスは明確な結晶化ピークを示さなかったが、 $\text{ZnO}$  の添加により、 $x=40$  を超えると結晶化ピーク温度 ( $T_p$ ) が明確に現れるようになった。熱処理後、 $x=40$  と  $50$  の試料は立方体の  $\text{BaF}_2$  相を析出したが、他の試料は結晶化しなかった (Fig. 1 (b))。Fig. 1 (c) に  $x=40$  の熱処理試料の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示

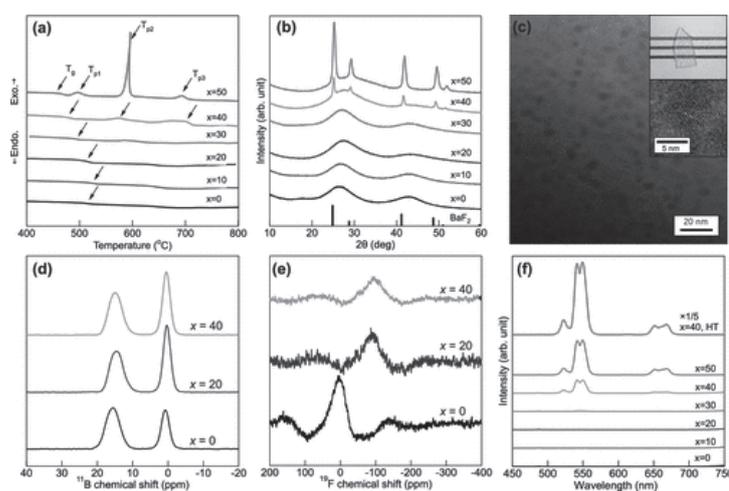


Fig. 1 (a) DTA curves of glass samples. (b) XRD pattern of heat-treated samples. (c) TEM image of heat-treated glass samples with  $x = 40$ . (d)  $^{11}\text{B}$ -MAS NMR and (e)  $^{19}\text{F}$ -MAS NMR spectra of the glasses. (f) Upconversion luminescence spectra of  $\text{Er}^{3+}$  ions in the as-received glasses and heat-treated crystallized glass sample with  $x = 40$ . The glass composition is  $1\text{ErF}_3\text{-}(32.3-x/3)\text{BaF}_2\text{-}x\text{ZnO-}(66.7-2x/3)\text{B}_2\text{O}_3$ .<sup>[22]</sup>

す。直径 4-6 nm の球状粒子が観察される。このような小さな粒子径と狭い粒度分布は、関連する光散乱が少ないため、光学デバイスへの応用に好適である。これらのガラスの短距離構造を調べるために、 $^{11}\text{B}$ - および  $^{19}\text{F}$ -MAS NMR 測定を行った。 $^{11}\text{B}$ -MAS NMR の結果 (Fig.1d) では、すべての試料で 3 配位と 4 配位のホウ素に起因するピークが観測された。ZnO を含まない試料では、4 配位と 3 配位のホウ素のピーク位置が低磁場領域にシフトしており、これは F-B 結合の存在に関係していると考えられる。ピークの積分により、 $x = 0$  と  $x = 40$  の試料の平均ホウ素配位数はそれぞれ 3.5 と 3.35 となった。ピークの位置と幅に対するフッ化ホウ素酸ユニットの影響は軽微であったと考えられる。 $^{19}\text{F}$ -MAS NMR の結果 (Fig.1 (e)) では、ZnO の添加によりピーク位置が大きく変化している。BaF<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラスでは、F-Ba 環境に起因するピークが -10 ppm に出現している。ZnO 添加により ( $x=20, 40$ )、 $\sim 10$  ppm のピークが消滅し、 $\sim 90$  ppm にピークが現れた。ZnF<sub>2</sub> の局所的な F-Zn 構造と BaF<sub>2</sub> の F-Ba のフッ素の化学シフトはそれぞれ -200 ppm と -15 ppm に現れることが知られている。(51,52) さらに、B-O-F ユニットにおける F-B シグナルは 24~55 ppm に現れる<sup>[17]</sup>。ZnO をドーブした試料の化学シフト (-90 ppm) は、-83、-98、-156、-160 ppm にピークが現れる BaZnF<sub>4</sub> と類似した環境であることが示唆された<sup>[18]</sup>。この結果は、フッ素イオンがバリウムまたは亜鉛カチオンのみに配位しているものではなく、すべてのフッ素イオンがバリウムと亜鉛の両方のカチオンに取り囲まれていることを示している。

アップコンバージョン発光は、発光中心周辺の短距離構造、例えば、配位アニオンやサイトの非対称性を反映する。Fig. 1(f) に、受け取ったままのガラス試料中の Er<sup>3+</sup> イオンのアップコンバージョン発光スペクトルを示す。一般に、アップコンバージョン発光は、フッ化物ガラス、テルル酸塩ガラスなどのフォノンエネルギーが低いガラスで観測される多光子励起過程である (約 600 cm<sup>-1</sup>)<sup>[19,20]</sup>。しかし、フォノンエネルギーの高いホウ酸塩 ( $\sim 1350$  cm<sup>-1</sup>) では、この現象は観察されない<sup>[20,21]</sup>。 $x=0-30$  の BaF<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラスや低 ZnO 含有 BaF<sub>2</sub>-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラスではアップコンバージョン発光は観測されなかった。一方、 $x = 40$  以上の高 ZnO 含有率系では、高強度のアップコンバージョンが観測された。これは、ZnO の添加により、希土類イオンの周辺環境が低フォノンエネルギーのフッ化物立地環境になり、高フォノンエネルギーの B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が減少していることを示唆している。この閾値は、ガラスから結晶が析出する組成と一致する。アップコンバージョン発光は、低フォノンサイト、すなわちフッ化物に富んだ微小偏析領域に Er<sup>3+</sup> イオンが取り込まれた結果生じたことが示唆される。さらに、ガラス中の Er<sup>3+</sup> イオンのアップコンバージョン発光のスペクトル形状は、BaF<sub>2</sub> 析出試料と同様であった。すなわち、Er<sup>3+</sup> イオンの周辺環境は、結晶のそれと非常によく似ていることが示唆された。発光スペクトルは Er<sup>3+</sup> イオンの局所環境に依存するため、上記の知見はガラスと BaF<sub>2</sub> 結晶の Er<sup>3+</sup> 周辺の局所構造が類似していることを示唆するものであった。

高エネルギー放射光 X 線回折 (HEXRD) を用いて、中距離秩序を調べた。得られた  $G(r)$  と  $S(Q)$  の値をそれぞれ Fig. 2 (a,b) に示す。MD シミュレーションで得られた  $g(r)$  値との比較により、B- (O,F): 1.39 Å, Zn- (O,F): 1.98 Å, Ba- (O, F): 2.88 Å, Ba-Zn: 3.66 Å, Ba-Ba: 4.22 Å, および Ba-Ba: 6.82 Å に帰属された。1ErF<sub>3</sub>-19BaF<sub>2</sub>-40ZnO-40B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラスの Ba-Ba のピーク位置は、BaF<sub>2</sub> 結晶の Ba-Ba の相関 (4.44 Å) と類似していた。ZnO の添加により、Ba-Ba 原子間距離は BaF<sub>2</sub> 結晶と同程度になった。 $S(Q)$  値に現れる FSDP (First Sharp Diffraction Peak) は、1ErF<sub>3</sub>-19BaF<sub>2</sub>-40ZnO-40B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラスでは立方晶 BaF<sub>2</sub> 相の第

一回折ピークに近く、 $\text{BaF}_2$  結晶の格子定数 ( $a = 6.283 \text{ \AA}$ ) と同程度の中距離秩序を有することが示唆された。このことは、核がガラス中の  $\text{BaF}_2$  に類似した構造のわずかな構造転位によって形成されたことを示唆している。また、結晶化する前から豊富な結晶様ナノドメインが存在し、その組成 ( $\text{BaF}$  過剰相)、密度 (結合長)、構造 (局所環境) が析出する結晶と類似しているため、核形成の中心となっていることが示唆される。核生成過程を調べるため、加熱中 HEXRD 分析を行った。得られた  $S(Q)$  を Fig. 2 (c) に示す。560 °C 以上の温度で結晶化による鋭いピークが現れた。結晶化直前の 540-550 °C 付近では、ピークがやや広くなり、結晶のピークに近づいていることから、 $\text{BaF}_2$  結晶との類似性が高温になるほど高まることが示唆される。560 °C では、 $\sim 2 \text{ \AA}^{-1}$  のピークが 2 つに分離し、 $\text{BaF}_2$  結晶の (111) 面と (200) 面による回折ピークが現れ、 $\sim 3 \text{ \AA}^{-1}$  には  $\text{BaF}_2$  結晶の (311) 面の回折ピークも現れ、 $\text{BaF}_2$  結晶との類似性が高まっていることが分かった。HEXRD データから Scherrer の式で計算した粒子径は、結晶化ピークが現れた初期温度である 560 °C において 4 nm であった。4 nm 以下の結晶は TEM 像で観察されなかったため、このガラス系では約 4 nm が核生成の臨界半径であったと考えられる。さらに、核が飽和している状態では結晶が大きく成長しないため、6 nm 以上の結晶は TEM 像で観察されなかったと考えられる。

ガラス組成を  $0.2\text{ErF}_3\text{-}1.8\text{YbF}_3\text{-}18\text{BaF}_2\text{-}40\text{ZnO}\text{-}35\text{B}_2\text{O}_3\text{-}5\text{SiO}_2$  に改善し、ナノ結晶化ガラスを作製した。融液をプレス急冷して作製した試料の XRD パターンと TEM 像を、それぞれ Fig. 3 (a,b) に示す。プレス急冷の冷却速度は約  $1000 \text{ K s}^{-1}$  と見積もられた。このような高い冷却速度でも、ナノ結晶化が明確に観察された。強い回折ピークは、急冷時にすでに大量の結晶が析出して

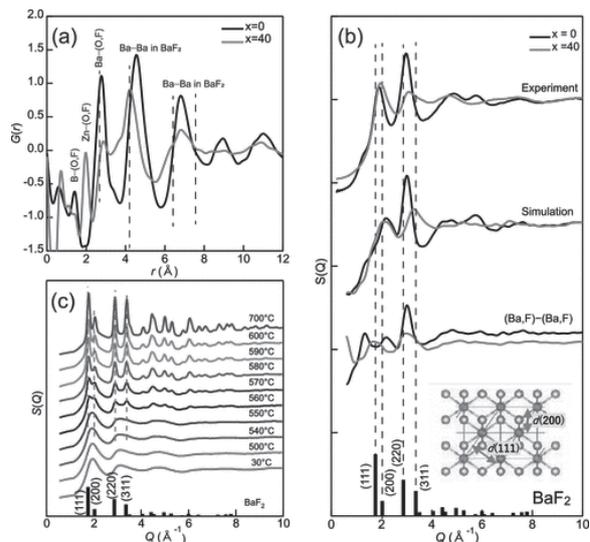


Fig. 2 (a) Radial distribution function,  $G(r)$ , for  $\text{BaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  glass ( $x = 0$ ) and  $\text{BaF}_2\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$  glass ( $x = 40$ ) samples obtained from *ex situ* HEXRD. (b) Total and partial structural factor,  $S(Q)$  obtained from *ex situ* HEXRD, and MD calculation of the PIM force field. The partial  $S(Q)$  for the fluoride group,  $(\text{Ba,F})\text{-}(\text{Ba,F})$ , is shown. (c)  $S(Q)$  at various temperatures for the ZnO-doped  $\text{BaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  glass ( $x = 40$ ) sample obtained from *in situ* HEXRD at a heating rate of  $5 \text{ K min}^{-1}$ .<sup>[22]</sup>

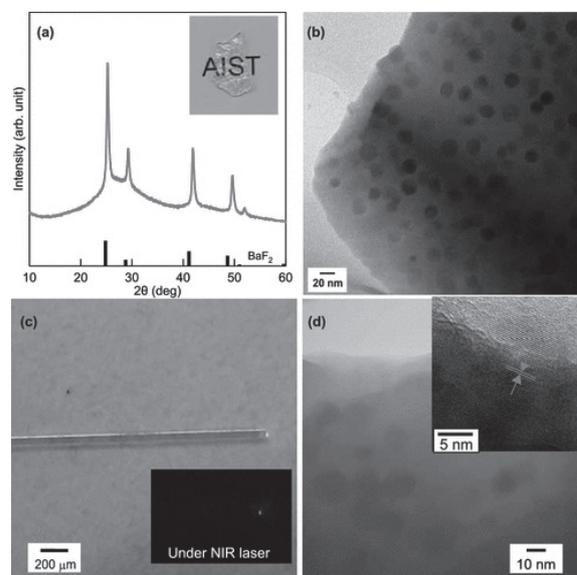


Fig. 3 (a) XRD pattern, sample appearance (inset) and (b) TEM images of the melt-quenched sample. (c) Microscopic observation under white light and under near-infrared laser irradiation (inset), and (d) TEM image of an optical fiber drawn from the melt.<sup>[22]</sup>

いたことを示唆している。一般的に、高温では結晶成長が支配的で核生成は遅く、少数の粗大結晶が析出する傾向がある。しかし、今回提案したガラスでは、このような急冷速度でも結晶核生成の速度が速く、大量のナノ結晶が析出することが確認できた。Fig.3(c)は、融液から引き出された透明なファイバーである。ファイバーのTEM像では、約10 nmのナノ結晶が確認された(Fig.3(d))。980 nmのレーザー照射により、黄色のアップコンバージョンが観察された。

ナノ結晶化ガラスは、通常、結晶成長を抑制し核生成を促進するために、高度に制御された熱処理によって得られる。しかし、ガラスは融液の急冷時にもナノ結晶を析出させる。一般に、高温では核生成よりも結晶成長が重要であり、融点付近では結晶成長率が高く、核生成率が低いため、融液冷却過程でのナノ結晶化は実現が難しい。しかし、このガラス系では、ガラスがすでにガラス状態の結晶と同様の中距離構造を持ち、核生成サイトが高い頻度で出現するため、融液急冷過程でもナノ結晶化が可能であった。本研究では、短・中距離構造の類似性とガラスの不均一混合が核生成に及ぼす影響を明らかにし、核生成が速いガラスを開発するための指針を決定し、ファイバーの創成とそのアップコンバージョンの評価に成功した。

#### 4. 結論

ファイバー線引き過程での透明ナノ結晶化を試みた。さらにそのアップコンバージョン特性の評価を行った。特に、 $(33.3-x)\text{BaF}_2-x\text{ZnO}-(66.7-2x/3)\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスの結晶化及び構造について調べた。HEXRDの結果から、微小偏析中のBa-Ba間距離は $\text{BaF}_2$ とほぼ同じであり、微小偏析は析出した結晶と同様の組成・密度であることが示唆された。また、 $\text{Er}^{3+}$ 添加試料では、 $\text{BaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  ガラスではアップコンバージョン発光は観測されなかったが、 $\text{ZnO}$ 添加ガラスではフッ化物結晶様の低フォノンナノドメインが形成されているため、アップコンバージョン発光は観測された。さらに、アップコンバージョン発光スペクトルの形状が $\text{BaF}_2$ と類似していたことから、局所構造が結晶と類似していることが示唆された。

ガラス中に既に存在する結晶との類似性をもつゆらぎが核生成を促進し、高い核生成率によってこの系でのナノ結晶化が実現した。さらに、改良した組成の融液のプレス急冷とファイバー線引き過程で、透明なガラスセラミックスを作製することに成功した。融液と結晶の構造的な類似性が核生成速度を速め、融液が急冷されることでナノ結晶化したものと示唆される。製造された小粒径で粒度分布の狭いガラスセラミックスは、レーザーや増幅器用のファイバーなどの光デバイスに活用されることが期待される。

#### 5. 謝辞

本研究は2019年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

#### 6. 参考文献

- [1]Fedorov, P. P.; Luginina, A. A.; Popov, A. I. Transparent Oxyfluoride Glass Ceramics. J. Fluorine Chem. 2015, 172, 22–50, DOI: 10.1016/j.jfluchem.2015.01.009
- [2]Bocker, C.; Bhattacharyya, S.; Höche, T.; Rüssel, C. Size Distribution of  $\text{BaF}_2$

- Nanocrystallites in Transparent Glass Ceramics. *Acta Mater.* 2009, 57, 5956– 5963, DOI: 10.1016/j.actamat.2009.08.021
- [3] Shinozaki, K.; Honma, T.; Oh-ishi, K.; Komatsu, T. Morphology of CaF<sub>2</sub> Nanocrystals and Elastic Properties in Transparent Oxyfluoride Crystallized Glasses. *Opt. Mater.* 2011, 33, 1350– 1356, DOI: 10.1016/j.optmat.2011.03.037
- [4] Ali, M. A.; Ren, J.; Liu, X.; Qiao, X.; Qiu, J. Understanding Enhanced Upconversion Luminescence in Oxyfluoride Glass-Ceramics Based on Local Structure Characterizations and Molecular Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem. C* 2017, 121, 15384– 15391, DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b04599
- [5] Zhao, J.; Ma, R.; Chen, X.; Kang, B.; Qiao, X.; Du, J.; Fan, X.; Ross, U.; Roiland, C.; Lotnyk, A.; Kienle, L.; Zhang, X. From Phase Separation to Nanocrystallization in Fluorosilicate Glasses: Structural Design of Highly Luminescent Glass-Ceramics. *J. Phys. Chem. C* 2016, 120, 17726– 17732, DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b05796
- [6] Zhao, J.; Xu, X.; Li, P.; Li, X.; Chen, D.; Qiao, X.; Du, J.; Qian, G.; Fan, X. Structural Origins of RF<sub>3</sub>/NaRF<sub>4</sub> Nanocrystal Precipitation from Phase-Separated SiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – RF<sub>3</sub> – NaF Glasses: A Molecular Dynamics Simulation Study. *J. Phys. Chem. B* 2019, 123, 3024– 3032, DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b01674
- [7] Lopian, T.; Schöttl, S.; Prévost, S.; Pellet-Rostaing, S.; Horinek, D.; Kunz, W.; Zemb, T. Morphologies Observed in Ultraflexible Microemulsions with and without the Presence of a Strong Acid. *ACS Cent. Sci.* 2016, 2, 467– 475, DOI: 10.1021/acscentsci.6b00116
- [8] Zemb, T. N.; Klossek, M.; Lopian, T.; Marcus, J.; Schöttl, S.; Horinek, D.; Prévost, S. F.; Touraud, D.; Diat, O.; Marčelja, S.; Kunz, W. How to Explain Microemulsions Formed by Solvent Mixtures without Conventional Surfactants. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2016, 113, 4260– 4265, DOI: 10.1073/pnas.1515708113 ,
- [9] Lepeltier, E.; Bourgaux, C.; Couvreur, P. Nanoprecipitation and the “Ouzo Effect” : Application to Drug Delivery Devices. *Adv. Drug Delivery Rev.* 2014, 71, 86– 97, DOI: 10.1016/j.addr.2013.12.009 ,
- [10] Shinozaki, K.; Pisarski, W.; Affatigato, M.; Honma, T.; Komatsu, T. Glass Structure and NIR Emission of Er<sup>3+</sup> at 1.5 μm in Oxyfluoride BaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glasses. *Opt. Mater.* 2015, 50, 238– 243, DOI: 10.1016/j.optmat.2015.10.035
- [11] Shinozaki, K.; Sukenaga, S.; Shibata, H.; Akai, T. Effect of Mg<sup>2+</sup> and Fluorine on the Network and Highly Efficient Photoluminescence of Eu<sup>3+</sup> Ion in MgF<sub>2</sub> – BaO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* 2018, 102, 2531– 2541, DOI: 10.1111/jace.16165 ,
- [12] Shinozaki, K.; Sukenaga, S.; Ohara, K. Photoluminescence and Structural Similarity of Crystals with Oxide–Fluoride Stacking Structure and Oxyfluoride Glass. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2020, 128, 1030– 1037, DOI: 10.2109/jcersj2.20168
- [13] Vekilov, P. G. The Two-Step Mechanism of Nucleation of Crystals in Solution. *Nanoscale* 2010, 2, 2346– 2357, DOI: 10.1039/c0nr00628a
- [14] Karthika, S.; Radhakrishnan, T. K.; Kalaichelvi, P. A Review of Classical and Nonclassical Nucleation Theories. *Cryst. Growth Des.* 2016, 16, 6663– 6681, DOI: 10.1021/acs.cgd.6b00794

- [15] Fokin, V. M.; Zanotto, E. D.; Yuritsyn, N. S.; Schmelzer, J. W. P. Homogeneous Crystal Nucleation in Silicate Glasses: A 40 Years Perspective. *J. Non-Cryst. Solids* 2006, 352, 2681–2714, DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.02.074
- [16] Dargaud, O.; Cormier, L.; Menguy, N.; Patriarche, G. Multi-Scale Structuration of Glasses: Observations of Phase Separation and Nanoscale Heterogeneities in Glasses by Z-Contrast Scanning Electron Transmission Microscopy. *J. Non-Cryst. Solids* 2012, 358, 1257–1262, DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2012.02.026
- [17] Boussard-Plédel, C.; Le Floch, M.; Fonteneau, G.; Lucas, J.; Sinbandhit, S.; Shao, J.; Angell, C. A.; Emery, J.; Buzaré, J. Y. The Structure of a Boron Oxyfluoride Glass, an Inorganic Cross-Linked Chain Polymer. *J. Non-Cryst. Solids* 1997, 209, 247–256, DOI: 10.1016/S0022-3093(96)00548-0
- [18] Body, M.; Silly, G.; Legein, C.; Buzaré, J.-Y. Cluster Models and Ab Initio Calculations of  $^{19}\text{F}$  NMR Isotropic Chemical Shifts for Inorganic Fluorides. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 10270–10278, DOI: 10.1021/jp046763g
- [19] Philipps, J. F.; Töpfer, T.; Ebendorff-Heidepriem, H. Spectroscopic and Lasing Properties of  $\text{Er}^{3+}$ :  $\text{Yb}^{3+}$ -Doped Fluoride Phosphate Glasses. *Appl. Phys. B* 2001, 72, 399–405, DOI: 10.1007/s003400100515
- [20] Murata, T.; Takebe, H.; Morinaga, K. Compositional Dependence of Infrared-to-Visible Upconversion in  $\text{Yb}^{3+}$ - and  $\text{Er}^{3+}$ -Codoped Germanate, Gallate, and Tellurite Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* 1998, 81, 249–251, DOI: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02326.x
- [21] Tanabe, S.; Yoshii, S.; Hirao, K.; Soga, N. Upconversion Properties, Multiphonon Relaxation, and Local Environment of Rare-Earth Ions in Fluorophosphate Glasses. *Phys. Rev. B* 1992, 45, 4620–4625, DOI: 10.1103/PhysRevB.45.4620
- [22] Shinozaki, K.; Ishii, Y.; Sukenaga, S.; Ohara, K. Ultrafast Nanocrystallization of  $\text{BaF}_2$  in Oxyfluoride Glasses with Crystal-like Nanostructures: Implications for Upconversion Fiber Devices. 2022 (accepted). <https://doi.org/10.1021/acsnm.2c00205>.