

Studying the Luminescence and Excitation of Calcium Fluoride and Matching it with Computer

Dr. Burhan Dalati *
Dr. Mahmoud Ahmad**
Nawaf Ismael***

(Received 9 / 7 / 2023. Accepted 20 / 9 / 2023)

□ ABSTRACT □

Calcium fluoride was prepared using the chemical precipitation method, The absorption spectrum was taken with a methanol dispersion

The oscillator strength of the vibrator was calculated for the possible transitions by matching the experimental absorption spectrum with the theoretical spectrum, assuming that the spectral line shape is Gaussian and the number of spectral lines of the absorption spectrum is seven lines, a decoupling of the experimental absorption curve was made, and then the wavelengths corresponding to the most probable transitions were found.

The emission spectrum of the prepared sample was taken at an excitation length of 300 nm and an emission peak was observed at the wavelength of 400 nm.

Keywords: Calcium fluoride, chemical precipitation, absorption spectrum, emission spectrum, strength oscillator.

Copyright



:Tishreen University journal-Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

* Professor, Dept. of physics, Faculty of Science, Tishreen University, Latakia, Syria.

dr.brdalati@gmail.com

** Professor, Dept. of physics, Faculty of Science, Tishreen University, Latakia, Syria.
drxxdahmad@gmail.com

***Postgraduate student (PhD), Dept. of physics, Faculty of Science, Tishreen University Latakia, Syria. nawafismael454545@gmail.com

دراسة طيوف التآلق والإثارة تجريبياً لفلوريد الكالسيوم النقي ومواءمتها حاسوبياً

د. برهان دالاتي *

د. محمود أحمد **

نواف اسماعيل ***

(تاريخ الإيداع 9 / 7 / 2023. قُبِلَ للنشر في 20 / 9 / 2023)

□ ملخّص □

حُضِرَ مركّب فلوريد الكالسيوم باستخدام طريقة الترسيب الكيميائي، أُخذ طيف الامتصاص بوسط مشبّت من الميثانول. تم حساب قوة الاهتزاز للانتقالات المحتملة وذلك بإجراء مواءمة لطيف الامتصاص التجريبي مع الطيف النظري بافتراض أن شكل الخط الطيفي هو غاوسي وعدد الخطوط الطيفية لطيف الامتصاص هي سبعة خطوط أي تم إجراء فك ارتباط لمنحى الامتصاص التجريبي، ومن ثم إيجاد الأطوال الموجية الموافقة للانتقالات الأكثر احتمالاً. أُخذ طيف الإصدار للعينه المحضرة عند طول موجة إثارة 300nm ولوحظ وجود قمة إصدار عند الطول الموجي 400nm.

الكلمات المفتاحية : فلوريد الكالسيوم، الترسيب الكيميائي، طيف الامتصاص، طيف الإصدار، قوة الاهتزاز.

حقوق النشر : مجلة جامعة تشرين- سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص



CC BY-NC-SA 04

* أستاذ، قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة تشرين، اللاذقية، سورية. dr.brdalati@gmail.com

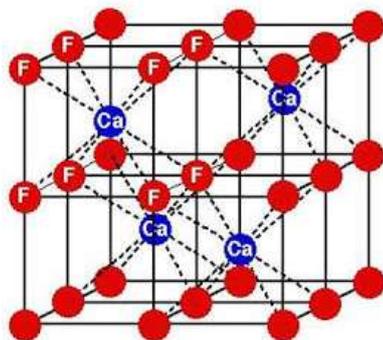
** أستاذ، قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة تشرين، اللاذقية، سورية. drxxdahmad@gmail.com

*** طالب دراسات عليا (دكتوراه)، قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة تشرين، اللاذقية، سورية.

nawafismael454545@gmail.com

مقدمة :

فلوريد الكالسيوم عبارة عن نصف ناقل ذو بنية مكعبة متمركزة الوجوه، مع ثلاث شبكات فرعية، يتم وصف الخلية الواحدة للمادة على أنها شبكة مكعبة بسيطة لتكوّن أيونات الفلور، يتوضع أيون الكالسيوم في المكعب الثاني. المكعبات الفارغة المتبقية مهمة جداً لتشكيل العيوب والانتشار، ولاحتماء الشوائب غير المرغوب فيها مثل العناصر الترابية النادرة [1] كما هو موضح في الشكل (1).



الشكل (1): البنية المكعبة لـ CaF_2

يبين الشكل السابق خلية واحدة من CaF_2 ، يحدد موضع أيونات الفلور بالكريات الحمراء، ويحدد موضع أيونات الكالسيوم بالكريات الزرقاء، يحاط أيون الكالسيوم بثماني أيونات من الفلور، ويحاط أيون الفلور بأربع أيونات من الكالسيوم، ثابت الشبكة البلورية 5.45°A ، نصف القطر الأيوني للكالسيوم 0.99°A ، نصف القطر الأيوني للفلور 1.36°A [2,3]. يتمتع فلوريد الكالسيوم بالعديد من الخصائص منها: انخفاض قرينة انكساره ونقطة انصهاره ويعد مركباً كيميائياً ثابتاً مع تغير الضغط ودرجة الحرارة وامتلاكه طاقة فونونية منخفضة (450cm^{-1}) أي أن كم الطاقة الناتج عن اهتزاز الشبكة البلورية منخفض [4]، ويعتبر فلوريد الكالسيوم مضافاً مناسباً جداً بسبب نفاذيته العالية لمجال واسع بدءاً من طيف الأشعة فوق البنفسجية (200nm) حتى تحت الأحمر ($10\mu\text{m}$)، الأمر الذي يخفّف من الانتقالات الاسترخائية غير المشعة، إضافة لذلك، فإن تقارب قيم نصف القطر الأيوني لكاتيونات الكالسيوم مع نصف القطر الأيوني لأنيونات اللانثانيم الشائبة يخفّض من تشكّل العيوب البلورية وانفعال الشبكة [5]. وتكون جزيئات فلوريد الكالسيوم ذات درجة تأين عالية.

يمكن الاستفادة من جزيئات فلوريد الكالسيوم في العديد من التطبيقات: التصوير الضوئي، الرصد الفلكي، التضخيم الضوئي، ويستخدم في صناعة المرايا المكروية [7]. وفي صناعة الكريات المكروية، كما يمكن الاستفادة من جزيئات فلوريد الكالسيوم في الحشوات الضوئية والتي تستخدم في المعالجة السنية [8]، تم استخدام فلوريد الكالسيوم أيضاً للنوافذ والعدسات وفي الليزر الضوئية والطباعة الحجرية حيث يجب أن تكون المادة المستخدمة للعدسات في الطباعة الحجرية الضوئية شفافة في مجال الأشعة فوق البنفسجية وتكون قادرة على تحمل شدة الإشعاع العالية. وفي أواخر عام 1980، أدت الاحتياجات العسكرية للعناصر الضوئية المستخدمة في أجهزة الرؤية الليلية للتحكم الآلي في الصواريخ والتطبيقات الأخرى ذات الصلة إلى تحسين إنتاج فلوريد الكالسيوم كمادة رئيسية في المجالات الضوئية [9]، كما يمكن استخدام فلوريد الكالسيوم كمادة فعالة في ليزر الأكسمر. أما بالنسبة لفلوريد الكالسيوم المشاب بأيونات المعادن الترابية النادرة فيمكن الاستفادة منه في العديد من التطبيقات كالليزر الصلبة. يمكن الاستفادة من هذه الظاهرة في العديد من التطبيقات الهامة منها: التطبيقات الحيوية، الخلايا الشمسية [10-19]. كما يمكن الاستفادة من

فلوريد الكالسيوم المشاب بأيونات المعادن الترابية النادرة في التطبيقات الطبية والأدلة البيولوجية [20-21] وشاشات العرض [22] والسيراميك المتفلور [23-24] ، كما يمكن الاستفادة من فلوريد الكالسيوم المشاب بالمنغنيز لتوليد ظاهرة التألق الحراري [25]، وهي العملية التي يصدر فيها معدن ضوءاً أثناء تسخينه، حيث تمتص الإلكترونات الطاقة الحرارية الساقطة عليه وبالتالي تثار هذه الإلكترونات إلى سوية طاقة أعلى، يحدث الإصدار عندما تنتقل هذه الإلكترونات من السوية الطاقية العليا إلى السوية الطاقية الدنيا، كما يمكن استخدام ($Yb: CaF_2$) كمادة فعالة في ليزرات الحالة الصلبة [26-28].

يمكن تحضير فلوريد الكالسيوم بالعديد من الطرق منها: (Sol-gel) وهي عبارة عن طريقة كيميائية تستخدم لتحضير جزيئات ذات بنية نانوية، في هذه الطريقة يتم إذابة جزيئات المادة في الماء أو الكحول أو مذيبات أخرى، وتحويلها إلى هلام باستخدام الحرارة أو عن طريق التحريك المستمر، عادةً ما يتم تجفيف الهلام الذي تم الحصول عليه وذلك باستخدام طرق تجفيف مناسبة، على سبيل المثال إذا كان المحلول كحولي يتم التجفيف عن طريق احتراق الكحول [29]. الطريقة المائية الحرارية وهي تقنية تحضير طور سائل واعدة تطورت بسرعة خلال السنوات الأخيرة. تستخدم على نطاق واسع في العديد من المجالات، نتج عن الطريقة الحرارية المائية العديد من الطرق الجديدة أثناء عملية البحث طويلة المدى، مثل إضافة مجالات قوة أخرى إلى نظام تفاعل الحالة الحرارية المائية. تشمل مجالات القوة هذه بشكل أساسي التيار المستمر والكهربائي والمغناطيسي (الأوتوكلاف المكونة من مواد غير كهربائية) ومجالات المكرويف [30]. طريقة المحاليل الحرارية: وتعد هذه الطريقة مفيدة لتحضير مواد ذات خصائص فيزيائية وكيميائية جيدة والتي يمكن الاستفادة منها في العديد من المجالات الصناعية والطبية الحيوية، ويمكن تعريفها على أنها تفاعل كيميائي يحدث بوجود وسيط وذلك عند درجة حرارة أعلى من نقطة الغليان للمذيب وضغط أكبر من 1bar ويمكن أن يكون الوسيط الماء أو الكحول أو أي مذيب عضوي آخر مثل الإيثانول، والميثانول، والأمونيا، وثاني أكسيد الكربون، وحمض الكلور، وحمض الفلور [31-33].

اهمية البحث وأهدافه:

هدف البحث:

دراسة طيوف التألق والإثارة تجريبياً لفلوريد الكالسيوم النقي وموائمتها حاسوبياً.

1-الدراسة التجريبية:

1-1- الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- مطياف UV-VIS (Jasco - V360).
- جهاز الفلورة photo-Luminance (PLFS20)
- فرن كهربائي
- خلاط مغناطيسي
- ميزان الكتروني حساس من نوع AA-200
- جهاز الطرد المركزي
- مجففة

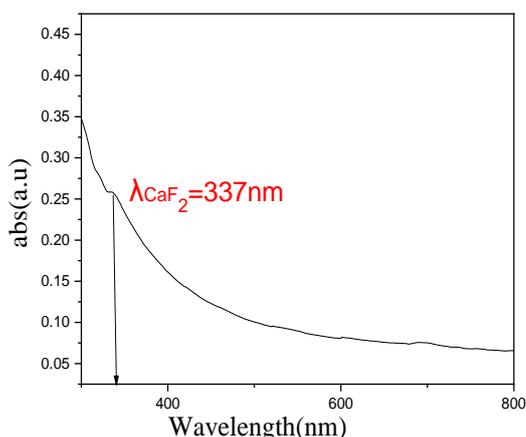
جميع الأجهزة المستخدمة متوفرة في جامعة حلب- كلية العلوم- قسم الفيزياء.

1-2-2- تحضير مركب CaF_2 :

تم حل 5gr من فلوريد الكالسيوم في 30mL من الميثانول باستخدام خلاط تحريك مغناطيسي، تم تثقيل هذا المحلول لمرة واحدة خلال خمس دقائق عند 4000 دورة في الدقيقة، ومن ثم غسل هذه العينة بالماء المقطر أربع مرات وفي كل مرة يتم إجراء عملية التثقيل لمدة ثلاث دقائق عند 3000 دورة في الدقيقة، ومن ثم تمت معالجة هذه العينة ضمن فرن حراري عند درجة حرارة 70°C .

1-3-1- القياسات والمناقشة:**1-3-1-1- الدراسة الضوئية:****1-3-1-1- طيف الامتصاص UV:**

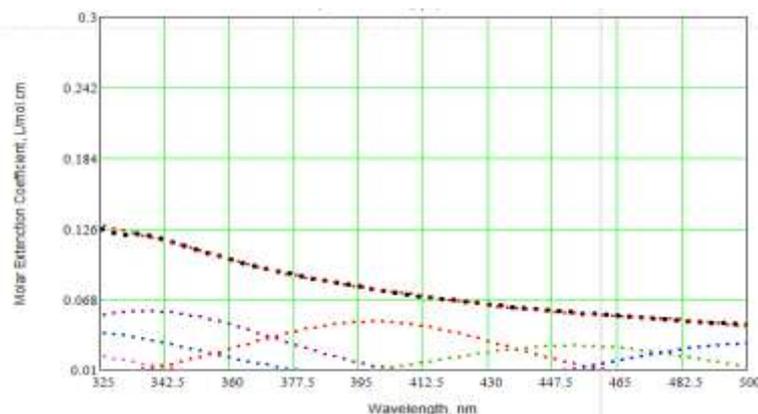
باستخدام مطياف UV-vis أخذ طيف الامتصاص لمركب فلوريد الكالسيوم المعلق في الميثانول ضمن مجال الأطوال الموجية $(200 - 900)\text{nm}$ ، كما هو موضح في الشكل (2). لوحظ وجود قمة امتصاص موافقة للطول الموجي $\lambda_{\text{CaF}_2}=337\text{nm}$



الشكل (2): طيف الامتصاص لمركب فلوريد الكالسيوم المعلق في الميثانول.

1-3-2- تحديد الانتقالات الإلكترونية:

لتحديد الانتقالات الإلكترونية وقوة الاهتزاز تم إجراء فك ارتباط الطيف التجريبي بإجراء مواعمة بين طيف الامتصاص التجريبي وطيف الامتصاص النظري باستخدام برنامج Mathcad لمركب فلوريد الكالسيوم، تم إجراء فك الارتباط لمجموعة الخطوط الطيفية المفترضة وعددها 7 وجرى تعديل في عرض وشدة هذه الخطوط الطيفية للحصول على أفضل مواعمة، وقد اعتبر شكل الخط الطيفي غاوصي بغية الحصول على أفضل تطابق بين الطيف النظري والطيف العملي. انظر الشكل (3) الذي يوضح عملية المواعمة، حيث يدل الخط المنقط باللون الأحمر على الخط التجريبي المأخوذ من الشكل (2) ضمن المجال $(325-500)\text{nm}$ ، بينما تدل القمم أسفل الشكل على القيم المفترضة من أجل الحصول على أفضل مواعمة مع الخط التجريبي، فنحصل بالنتيجة على الخط المنقط باللون الأسود الذي يدل على نتيجة المواعمة، ونلاحظ توافق كبير بين خط المواعمة مع الخط التجريبي، مما يدل على صحة القيم المدخلة للمواعمة.



الشكل (3): مواعمة بين طيف الامتصاص التجريبي UV والطيف النظري لمركب فلوريد الكالسيوم.

يُلاحظ من الشكل (3) وجود أربع انتقالات، ومن أجل معرفة احتمالية الانتقال بين السويات السبع المقترحة، تم حساب قوة الاهتزاز للخطوط الطيفية المقترحة لتحديد أي الانتقالات الأكثر احتمالاً تبعاً للقيمة العظمى لقوة الاهتزاز.

يبين الجدول (1) المعاملات المتعلقة بكل قمة امتصاص تابعة لانتقال الكتروني محدد بالاعتماد على برنامج Mathcad:

$\varepsilon(L/mol.cm)$	$\lambda_{max}(nm)$	$FWHM(nm)$	$f(\text{oscillator strength})$
0.058	337.363	50.564	$3.712 \cdot 10^{-9}$
0.05	398.838	49.821	$3.235 \cdot 10^{-9}$
0.03	452.606	50.71	$1.673 \cdot 10^{-9}$
0.032	500.167	45.58	$1.347 \cdot 10^{-9}$

حيثُ يمثل ε معامل الامتصاص المولي، λ_{max} الطول الموجي الموافق لأعظم قمة امتصاص، $FWHM$ عرض منتصف الشدة الأعظمي، f قوة الاهتزاز المعطاة بالعلاقة (1) [34]:

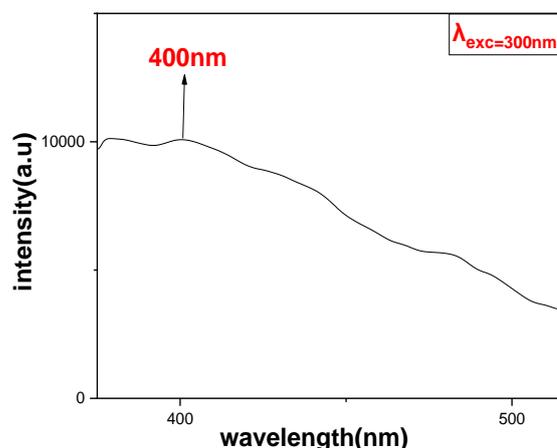
$$f = 2303 \frac{m_e \cdot c^2}{\pi \cdot N_{av} \cdot e^2} \int \varepsilon(\nu) d\nu = 4.39 \times 10^{-9} \int \varepsilon(\nu) d\nu \quad (1)$$

حيثُ تمثل m_e كتلة الإلكترون، e شحنة الإلكترون، C سرعة الضوء في الخلاء، N_{av} عدد أفوغادرو، ν عدد موجي يُقاس بوحدة cm^{-1} .

يمكن حساب قوة الاهتزاز بإجراء التكامل لمساحة حزمة طيفية، حيثُ تبلغ أعلى قيمة لهذا التكامل الواحد. يلاحظ من الجدول (1) أن الانتقالات الأكثر احتمالاً هي الانتقالات الموافقة للأطوال الموجية (337 , 398 , 452 , 500)nm ، والتي بدت بشكل واضح ضمن الطيف الموضح في الشكل (3)، أما بقية الانتقالات فلم تظهر على الطيف لأن احتمال انتقالها ضعيف جداً.

1-3-3- طيف الإصدار PL للعينة المحضرة :

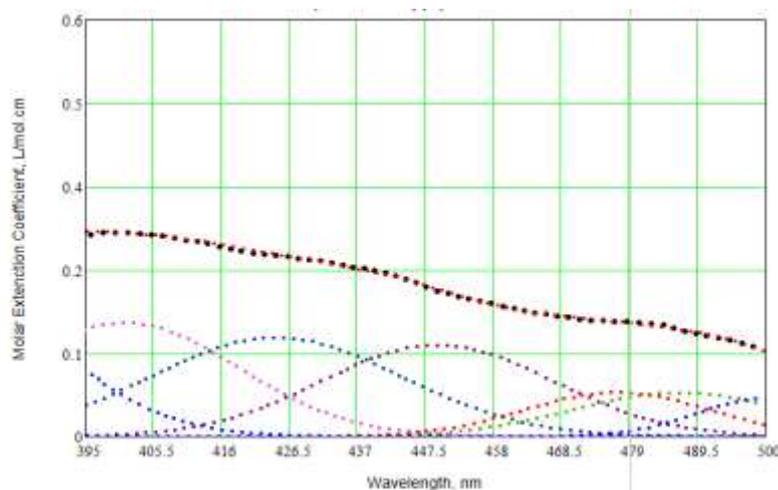
قيست طيوف الإصدار للعينة المحضرة باستخدام جهاز الفلورة الضوئية PL ضمن الأطوال الموجية 200-900nm، وتم تكبير المجال كما موضح في الشكل (4). نلاحظ عند طول موجي للإثارة مقداره 300nm وجود قمة إصدار عند الطول الموجي (400nm) كما هو موضح بالشكل (4).



الشكل (4): طيف الإصدار لمركب فلوريد الكالسيوم.

1-3-4- مواعمة طيف الإصدار التجريبي والنظري:

لتحديد الانتقالات الالكترونية وقوة الاهتزاز تم إجراء فك ارتباط الطيف التجريبي بإجراء مواعمة بين طيف الإصدار التجريبي وطيف الإصدار النظري باستخدام برنامج Mathcad لمركب فلوريد الكالسيوم، تم إجراء فك الارتباط لمجموعة الخطوط الطيفية المفترضة وعددها 7 وجرى تعديل في عرض وشدة هذه الخطوط الطيفية للحصول على أفضل مواعمة، وقد اعتبر شكل الخط الطيفي غاوصي بغية الحصول على أفضل تطابق بين الطيف النظري والطيف العملي.



الشكل (5): مواعمة بين طيف الإصدار التجريبي وطيف الإصدار النظري لمركب فلوريد الكالسيوم.

يُلاحظ من الشكل (5) وجود خمس انتقالات، ومن أجل معرفة احتمالية الانتقال بين السويات السبعة المقترحة، تم حساب قوة الاهتزاز للخطوط الطيفية المقترحة لتحديد أي الانتقالات الأكثر احتمالاً تبعاً للقيمة العظمى لقوة الاهتزاز.

بالاستفادة من العلاقة (1) يمكن حساب قوة الاهتزاز بإجراء التكامل لمساحة حزمة طيفية، حيث تبلغ أعلى قيمة لهذا التكامل الواحد. يلاحظ من الجدول (2) أن الانتقالات الأكثر احتمالاً هي التي بدت بشكل واضح ضمن الطيف الموضح في الشكل (5)، وهي الانتقالات الموافقة للأطوال الموجية (401 ، 424 ، 449 ، 477 ، 486) nm أما بقية الانتقالات فلم تظهر على الطيف لأن احتمالها ضعيف جداً.

الجدول (2) المعاملات المتعلقة بقمم الإصدار التابعة لانتقال الكروني محدد بالاعتماد على برنامج Mathcad

$\varepsilon(L/mol.cm)$	$\lambda_{max}(nm)$	$FWHM(nm)$	$f(\text{oscillator strength})$
0.164	401.128	24.731	$2.18 \cdot 10^{-8}$
0.143	424.5	27.346	$2.045 \cdot 10^{-8}$
0.132	449.342	25.228	$2.207 \cdot 10^{-9}$
0.064	477.067	20.059	$1.378 \cdot 10^{-9}$
0.063	486.595	23.449	$1.373 \cdot 10^{-9}$

الاستنتاجات والتوصيات:

1. تعتبر طريقة الترسيب الكيميائي سهلة وغير مكلفة للحصول على فلوريد الكالسيوم. أخذ طيف الامتصاص لفلوريد الكالسيوم ولوحظ وجود قمة امتصاص موافقة للطول الموجي (337nm).
2. لدى مواءمة طيف الامتصاص التجريبي مع طيف الامتصاص النظري لوحظ وجود أربع انتقالات الكترونية، واحد منها يتمتع باحتمالية انتقال عالية.
3. لوحظ من طيف الإصدار التجريبي وجود قمة إصدار موافقة للطول الموجي (400nm).
4. لدى مواءمة طيف الإصدار التجريبي مع طيف الإصدار النظري لهذه العينة لوحظ وجود خمس انتقالات الكترونية، واحد منها يتمتع باحتمالية انتقال عالية.
5. بمقارنة قيم f لطيفي الإصدار والامتصاص نلاحظ أن أكبر احتمال امتصاص يكون عند الطول الموجي 337nm وتبلغ قيمة f عنده حوالي 3.7×10^{-9} ولهذا السبب يلاحظ وجود قيمة احتمال كبيرة للإصدار في طيف الإصدار عند الطول الموجي 401nm المقابل للامتصاص السابق، بما يتفق مع النتيجة التجريبية.
6. بمقارنة قيم f لطيفي الإصدار والامتصاص نلاحظ أن أصغر احتمال امتصاص يكون عند الطول الموجي 500nm وتبلغ قيمة f عنده حوالي 1.3×10^{-9} ولهذا السبب لا يلاحظ وجود قيم لاحتمال الإصدار في طيف الإصدار عند هذا الطول الموجي.

References:

- [1]. Faraji, S., Ghasemi, S. A., Parsaeifard, B., & Goedecker, S. **Surface reconstructions and premelting of the (100) CaF₂ surface**. Physical Chemistry Chemical Physics. (2019).
- [2]. J. R. Nelson, R. J. Needs and C. J. Pickard. **High-pressure phases of group-II difluorides: Polymorphism and superionicity** Phys. Rev. B, 95, 054118.2 J. R. (2017)
- [3] Nelson, R. J. Needs and C. J. Pickard, **High-pressure CaF₂ revisited: A new high-temperature phase and the role of phonons in the search for superionic conductivity** Phys. Rev. B, 98, 224105. 2018
- [4]. L. Dressler, R. Rauch and R. Reimann, **On the Inhomogeneity of Refractive Index of CaF₂ Crystals for High Performance Optics** Cryst. Res. Technol. 23, 413. (1992)
- [5]. I. Richman, J. Chem. **Longitudinal Optical Phonons in CaF₂, SrF₂, and BaF₂** Phys., , 41, 2836. 1964
- [6]. Joubert M., Guyot Y., Jacquier B., Chaminade J., Garcia A., Fluoride Crystals and high lying excited states of rare earth ions' Fluorine Chem. 107: 235-240. (2001)
- [7]. Hahn, D. **Calcium Fluoride and Barium Fluoride Crystals in Optics**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2014).
- [8]. Mohammad S. Al-Ajely, Kareema M. Ziadan, Rafed. M. Al-Bader **PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CALCIUM FLUORIDE NANO PARTICLES FOR DENTAL APPLICATIONS**, 2018, <https://www.researchgate.net/publication/322988720>.
- [9]. J.T. Mouhovski. Control of oxygen contamination during the growth of optical calcium strontium fluoride crystals. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 53(2):79-116, 2007. Doi:10.1016/j.pcrysgrow.2007.03.001.
- [10]. V. Petit, J. L. Doualan and P. Camy, **CW and tunable laser operation of Yb⁺³ doped CaF₂** Appl. Phys. B 78, 681. (2004)
- [11]. A. Lucca, M. Jacquemet and F. Druon, **High-power tunable diode-pumped Yb⁺³:CaF₂ laser**, Opt. Lett. 29, 1879. (2004)
- [12]. A. Lucca, G. Deboug, M. Jacquemet and F. Druon, **High-power diode-pumped Yb³⁺:CaF₂ femtosecond laser**, Opt. Lett. 29, 2767. (2004)
- [13]. F. Wang, Y. Han, C. S. Lim, Y. Lu, J. Wang, J. Xu, H. Chen, C. Zhang, M. Hong, and X. Liu, **“Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping,”** Nature 463(7284), 1061–1065. (2010)
- [14]. G. Y. Chen, J. Shen, T. Y. Ohulchanskyy, N. J. Patel, A. Kutkov, Z. P. Li, J. Song, R. K. Pandey, H. Agren, P. N. Prasad and Han, **(α-NaYbF₄:Tm³⁺)/CaF₂ Core/Shell Nanoparticles with Efficient Near-Infrared to Near-Infrared Upconversion for High-Contrast Deep Tissue bioimaging**, ACS Nano, 6, 8280–8287. (2012)
- [15]. U. Rocha, C. Jacinto, W. F. Silva, I. Guedes, A. Benayas, L. M. Maestro, M. A. Elias, E. Bovero, F. C. J. M. van Veggel, J. A. G. Sole and D. Jaque **ACS Nano, Self-monitored photothermal nanoparticles based on core-shell engineering**, 7, 1188–1199. (2013)
- [16]. S. Sasidharan, A. Jayasree, S. Fazal, M. Koyakutty, S. V. Nair and D. Menon, **Ambient temperature synthesis of citrate stabilized and biofunctionalized, fluorescent calcium fluoride nanocrystals for targeted labeling of cancer cells** Biomater. Sci., , 1, 294–305. 2013
- [17]. Q. H. Wang, A. A. Setlur, J. M. Lauerhaas, J. Y. Dai, E. W. Seelig and R. P. H. Chang, **A nanotube-based field-emission flat panel display** Appl. Phys. Lett., , 72, 2912–2913. (1998)
- [18]. D. B. Barber, C. R. Pollock, L. L. Beecroft and C.K. Ober, **Amplification by optical composites** Opt. Lett. 22, 1247. (1997)
- [19]. K. Kawano, K. Arai, H. Yamada, N. Hashimoto and R. Nakata, **Sol. Energy Mater. Sol. Cells** 48, 35. (1997)
- [20]. G. Y. Chen, J. Shen, T. Y. Ohulchanskyy, N. J. Patel, A. Kutikov, Z. P. Li, J. Song, R. K. Pandey, H. Agren, P. N. Prasad and G. Han, **ACS Nano**, , 6, 8280–8287. 2012
- [21]- S. Sasidharan, A. Jayasree, S. Fazal, M. Koyakutty, S. V. Nair and D. Menon, **Biomater. Sci.**, 1, 294–305. 2013

- [22]- Q. H. Wang, A. A. Setlur, J. M. Lauerhaas, J. Y. Dai, E. W. Seelig and R. P. H. Chang, Appl. Phys. Lett. 72, 2912–2913. 1998
- [23]- A. Santana-Alonso, J. Mendez-Ramos, A. C. Yanes, J. del- Castillo and V. D. Rodriguez, Opt. Mater. 32, 903–908. 2010
- [24]- Y. H. Wang and J. Ohwaki, Appl. Phys. Lett. 63, 3268–3270.
- [25]- Robert J. Ginther , and Russell D. Kirk, The Thermoluminescence of CaF₂ : Mn,1957, DOI 10.1149/1.2428583, 1993
- [26]-V. Petit, J. L. Doualan and P. Camy, Appl. Phys. B 78, 681 (2004). <http://dx.doi.org/10.1007/s00340-004-1514-6>
- [27]-A. Lucca, M. Jacquemet and F. Druon, Opt. Lett. 29, 1879 (2004). <http://dx.doi.org/10.1364/OL.29.001879>.
- [28]-A. Lucca, G. Deboug, M. Jacquemet and F. Druon, Opt. Lett. 29, 2767 (2004). <http://dx.doi.org/10.1364/OL.29.002767>.
- [29]-D. Bokov, A.T. Jalil, S. Chupradit, W.Suksatan, M. Jansari, man H. Shewael, G. H. Valiev, and E. Kinfar , Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application. Volume 2021 Article ID 5102014 | <https://doi.org/10.1155/2021/5102014>. 2021
- [30]-Guijun Yang, Soo-Jin Park. Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review, doi: 10.3390/ma12071177. 2019
- [31]-G. Demazeau, O. Martel, M. Devalette, E. Verdon, EP, 238367,1987.
- [32]-H. P. Eugst er, Am. Mineral.71, 655 – 673. 1986
- [33]-S.Tsuboi in proceedings of the first international Symposium on Hydrothermal Reactions (Ed.:S. Somiya), Gakujutsu Bunken Fukyu-kai, TIT, Tokyo,1982.
- [34]-M.M. Mortland, S. Shaobai and S.A. Boyd, **Clay- organic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols,,** , Clays and Clay minerals, 34,581. (1986)