

A study on the powder synthesis of the amorphous calcium carbonate precursor for phosphors by wet chemical method

J.K. Choi, P.C. Kim and C.H. Lee*

Advanced Materials Engineering Division, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

*Department of Materials Science and Engineering, Mokpo National University, Muan-gun 534-729, Korea

(Received May 9, 2000)

Abstract Stable amorphous calcium carbonate were synthesized from the serial work for the synthetic conditions such as concentration of solution, reaction temperature, aging time and pH of mother liquor. By using this as a precursor, calcite, aragonite and vaterite crystal particles were obtained in the water from adequate crystallization conditions. Furthermore, characterization for fluorescence were performed by using crystals which were crystallized from the Sn doped amorphous calcium carbonate. Calcite showed the most intensive emission and the center of emission wavelength was 464 nm with pure blue color. Calcite is expected to be used as phosphor for fluorescent lamp because the maximum emission intensity was obtained from the excitation with 255nm wavelength.

습식법에 의한 형광체 제조용 비정질 탄산칼슘 전구체 분말의 합성에 관한 연구

최종건, 김판채, 이충효*

동신대학교 신소재공학부, 나주, 520-714

*목포대학교 재료공학과, 무안, 534-729

(2000년 5월 9일 접수)

요약 탄산칼슘을 모체로 한 형광체 제조를 위하여 비정질 탄산칼슘 전구체를 합성할 때 용액의 농도, 반응온도, 유지시간 및 모액의 pH의 영향을 조사함으로써 안정한 비정질 탄산칼슘을 합성할 수 있었으며, 물 속에 침적하여 결정화 조건을 달리하여 줌으로써 calcite, aragonite, vaterite의 결정 상을 얻을 수 있었다. 또한 활성원소로서 Sn을 첨가하여 비정질 탄산칼슘을 합성하고, 이를 결정화시켜 각 결정형에 따른 형광특성을 조사하였다. 결정형에 따른 발광강도는 calcite가 가장 우수하였으며, 발광중심파장은 순수한 청색을 나타내는 464 nm였다. calcite의 발광강도는 여기파장 255 nm에서 최대가 되었으며, 형광램프용의 형광체로 사용하기 적합한 것으로 기대된다.

1. 서 론

비정질재료는 결정재료에서 실현할 수 없는 매력적인 특성을 가지며, 응용분야가 넓어 최근의 신소재 연구의 하나의 축으로써 자리매김하고 있다. 예를들면 재료의 기능성은 일반적으로 화학조성에 의하여 좌우되는 경우가 많은데, 비정질 재료는 용도에 부응하는 성분의 선택에 있어서 비교적 자유롭게 할 수 있으며, 합성공정 또한 단순하다는 특징을 가지고 있다[1]. 따라서 새로운 가능성을 가진 비정질 칼슘화합물의 합성과 그 성질에 관한 연구가 활발하게 행해지고 있다.

탄산칼슘의 결정구조는 calcite, aragonite, vaterite의 3가지가 있으며, 각각 독특한 입자의 형태를 가지기 때문에

무기질 충전제로써 광범위하게 사용되고 있지만 각각의 용도에 부응하는 고 기능성을 나타내기 위해서는 탄산칼슘의 결정형, 입자의 형태, 입자의 크기를 제어하는 것이 필요하다. 비정질 탄산칼슘은 결정화되기 전의 불안정한 전구체로서, 특정한 형이 없는 부정형으로 용해도가 결정질 탄산칼슘에 비하여 월등하게 크기 때문에 수용액 중에 침적시키면 용해 석출 과정을 통하여 결정화가 진행되므로 이 과정에서 결정형, 입자의 형태, 입자의 크기 등을 제어할 수 있다[3-4].

최근에 탄산칼슘은 형광체로서의 응용을 위한 연구가 진행되고 있다[2]. 형광체의 모체로서 칼슘화합물이 주목되고 있는 이유는 Ca^{2+} 이온반경과 근사한 이온반경을 갖는 활성원소가 많고 발광 준위 부근의 에너지를 가지고 있지 않

기 때문이다[5]. 탄산칼슘 형광체를 제조하기 위해서는 활성원소를 doping 해야 하는데, 탄산칼슘은 800°C 정도의 온도에서도 분해되기 때문에 일반적인 고상반응법에 의해서 활성원소를 doping 할 수 없다. 따라서 본 연구에서는 활성원소가 doping된 탄산칼슘 형광체 제조를 위한 전구체로서 비정질 탄산칼슘을 합성하고, 합성된 비정질 탄산칼슘의 결정화에 대한 특성, 또한 결정화된 탄산칼슘의 형광특성 등을 조사하였다.

비정질 탄산칼슘은 물에 대한 용해도가 커서 쉽게 물 속에서 결정화되기 때문에 안정된 비정질 탄산칼슘을 제조하기 위하여 모액의 농도, 온도, pH의 영향 등을 조사하였다. 또한 비정질 탄산칼슘을 전구체로 한 탄산칼슘의 결정화에서는 열처리에 의한 결정화와 물 속에 침적시켜 침적 조건의 변화로서 탄산칼슘의 결정형을 제어하기 위한 시도를 행하였으며, 결정형에 따른 형광특성과 Sn을 첨가한 탄산칼슘의 Sn 첨가량에 따른 발광특성의 변화를 조사하였다.

2. 실험 방법

비정질 탄산칼슘의 합성을 위하여 염화칼슘(CaCl_2)과 탄산나트륨(Na_2CO_3), 활성제로서 염화주석(SnCl_2), 또한 pH 조절을 위하여 수산화나트륨(NaOH), 결정화 제어를 위하여 염화암모늄(NH_4Cl)을 사용하였다. 반응 후 얻어진 콜로이드의 세척, 건조에는 acetone(순도 99.6%)을 사용하였다.

비정질 탄산칼슘의 합성은 CaCl_2 - Na_2CO_3 - NaOH 계 수용액 반응에 의하여 행하였다. Na_2CO_3 용액에 합성시 pH 조절을 위하여 NaOH 용액을 첨가하고 균일하게 혼합한 후 CaCl_2 용액을 빠른 시간에 첨가하여 콜로이드 형태의 물질을 생성시켰다. 반응시 용액의 온도는 0°C와 20°C로 하였으며, 생성된 콜로이드를 모액 중에서 0~90분간 유지시킨 후 여과하고 냉수와 acetone으로 세척한 다음 건조공기(수분함량 20~30%) 분위기에서 건조시켰다.

합성된 비정질 탄산칼슘의 결정화는 열처리에 의한 방법과 물 속에 침적시키는 방법을 사용하였는데, 물 속에 침적시키는 방법으로는 고체/순수의 중량비를 1/100으로 하여 비정질 탄산칼슘을 순수 중에 침적하고 초음파에 의하여 분산시킨 후 소정시간 유지하여 결정화시킨 다음 여과, 건조하였다. NH_4Cl 용액을 사용한 경우에도 동일한 방법으로 행하였다.

형광체 특성 분석을 위하여 Sn을 첨가한 비정질 탄산칼슘의 합성에는 동일한 농도의 CaCl_2 용액에 SnCl_2 용액을 소정의 비율로 첨가하여 사용하였으며 결정화 또한 전술한 바와 같은 방법으로 행하였다.

생성물의 상 분석을 위하여 X선 회절기(X-ray Diffractometer: Cu, $\text{K}\alpha$ 선)를 사용하였으며, 열적 성질을 조사하

기 위하여 열분석기(TG-DTA), 형태의 관찰을 위해서 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope)를 사용하였다. 또한 결정화된 시료의 형광특성은 Xe lamp를 사용한 분광형광도계(Luminescence Spectrometer)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 비정질 탄산칼슘의 합성

탄산칼슘은 난용성 재료이기 때문에 일반적으로 고농도의 CaCl_2 와 Na_2CO_3 용액을 빨리 혼합하여 반응을 시키면 다수의 핵이 급격히 생성되기 때문에 물을 다량 함유하며 Na_2CO_3 가 혼입된 겔상의 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 이 생성된다[6]. 따라서 본 연구에서는 0.1 M의 CaCl_2 와 1 M의 Na_2CO_3 용액을 급격한 반응에 의하여 침전시켜 미세 입자가 부유된 콜로이드상이 되도록 하였다. 그러나 이 콜로이드상의 물질을 급속하게 여과하여 수분을 제거하면 겔상의 물질이 되므로, 아세톤을 이용하여 시료를 충분히 세척, 건조하였다. 또한 건조과정에서도 대기중의 수분에 의하여 결정화가 촉진되므로 수분이 충분히 제거된 건조공기 분위기 중에서 건조를 행하였다.

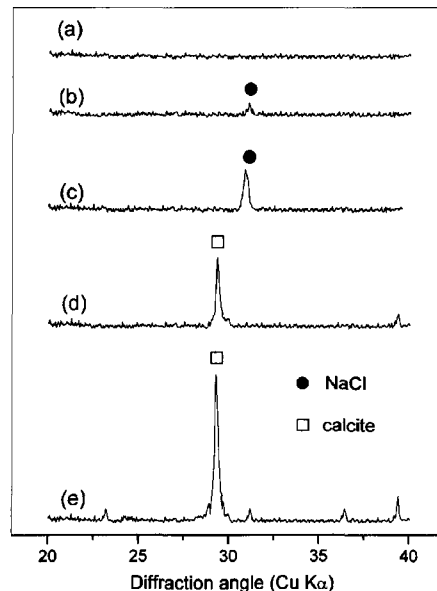


Fig. 1. X-ray Diffraction pattern for the synthesized amorphous calcium carbonate with various concentration of reactant and aging time. (a) 0.1 M, no aging (b) 0.3 M, no aging, (c) 0.5 M, no aging (d) 0.1 M, 15 min. aging (e) 0.1 M, 30 min. aging.

비정질 탄산칼슘의 생성은 반응용액의 초기농도, 온도, pH 등의 합성조건에 의하여 영향받기 때문에 CaCl₂와 Na₂CO₃ 용액의 초기농도와 숙성시간에 따른 비정질 탄산칼슘의 생성여부를 조사하였다. Fig. 1에는 CaCl₂와 Na₂CO₃ 용액의 초기농도와 숙성시간에 따라 생성된 시료의 X선 회절결과를 나타내었다. 초기농도가 0.1 M인 경우에는 반응 직후 생성된 콜로이드 상의 물질을 여과하여 수분을 제거 함으로써 (a)와 같은 비정질 탄산칼슘을 얻을 수 있었다. 초기농도가 0.3 M 이상인 (b), (c)에서는 NaCl이 과포화되어 석출되었다. 또한 초기농도 0.1 M로 생성된 콜로이드 상의 물질 (a)를 15분간(d) 또는 30분간(e) 모액 중에 유지시키면 결정화가 진행되어 calcite peak가 관찰되었으며, 유지시간의 경과에 의하여 calcite peak의 강도가 증대되었다. 따라서 비정질 탄산칼슘을 생성하기 위해서는 콜로이드 상의 물질을 생성 즉시 여과하여 모액으로부터 분리하는 것이 중요하다는 것을 알았다.

安江 任 등은 비정질탄산칼슘을 열수중에 침적시킬때 CO₂ 가스가 방출되는 현상을 보고하였다[7-8]. 이것은 극소적으로 pH가 낮아져서 용액중에 HCO₃⁻ 이온이 생성되었기 때문인 것으로[9-10] 모액을 강알칼리성으로 해주면 HCO₃⁻ 이온의 생성이 억제될 것으로 생각하여 비정질탄산칼슘의 생성시 pH의 영향을 조사하였다. 즉, 모액중의 pH가 높으면 HCO₃⁻의 생성이 억제되어 CO₂ 가스의 방출이

되지 않고 결정화의 지연에 영향을 줄 것이라고 생각되었다. Fig. 2에는 CaCl₂와 Na₂CO₃의 초기농도를 NaCl이 형성되지 않는 0.1 M로하고 반응온도와 pH를 조정하면서 생성시킨 반응물의 상을 나타내고 있다. Fig. 2(a)와 같이 반응온도를 0°C로 한 경우에는 비정질 탄산칼슘의 생성영역이 확대되었으며, 결정화가 지연되어 비정질 탄산칼슘을 제조하는데 효과적이라는 사실을 확인하였다. Fig. 2(b)에는 20°C에서 비정질탄산칼슘을 합성한 결과를 나타내었는데 pH의 증가에 따라 calcite의 생성이 지연되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 pH가 높아짐에 따라 비정질 탄산칼슘을 쉽게 합성할 수 있었다는 Hostomsky 등의 보고[11]와 일치하였다.

이상의 결과로부터 CaCl₂와 Na₂CO₃ 용액의 초기농도를 0.1 M, 반응온도를 0°C로하고 또한 NaOH 용액을 첨가하여 반응 직후의 pH를 10 이상으로 하여 줌으로써 안정한 비정질 탄산칼슘을 합성하였다.

3.2. 비정질 탄산칼슘의 결정화

본 연구에서 합성한 비정질 탄산칼슘은 물 속에서 유지시키거나 열처리에 의하여 결정화가 가능하였다. Fig. 3에는 비정질 탄산칼슘의 TG-DTA 분석결과를 나타내고 있는데 우선 상온에서 200°C까지의 완만한 흡열 peak는 비정질 탄산칼슘의 탈수에 의한 것이며, 탈수량을 측정한 결과 본 연구에서 합성한 비정질 탄산칼슘은 CaCO₃·1.5H₂O인 것을 확인할 수 있었다. 또한 350°C에서의 발열 peak는 calcite로의 결정화에 의한 것이며, 600°C 이상에서의 완만한 흡열 peak는 이산화 탄소의 분해에 의한 CaO의 결정화를 나타내 주고 있다. Fig. 4에는 비정질 탄산칼슘을 소정의 온도에서 열처리 한 후 X선 회절 분석한 결과를 보여주고 있다. 즉 (a)는 탈수가 완료된 후에도 비정질 상태가 유지되고 있음을 나타내고 있으며, (b), (c)의 회절패턴

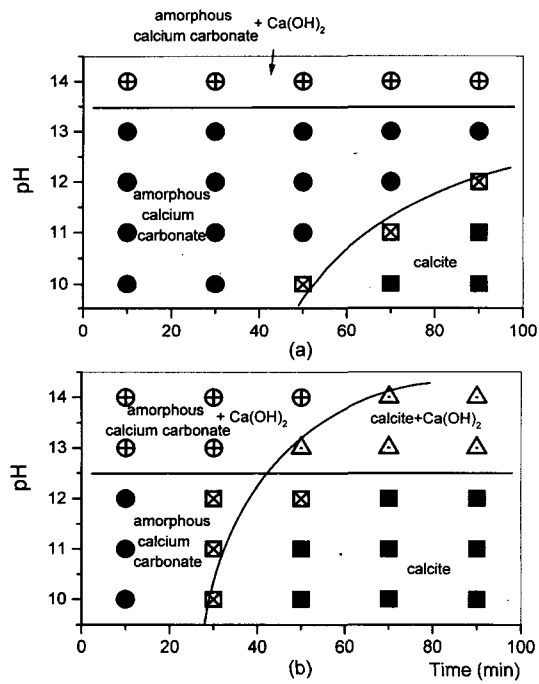


Fig. 2. Calcim carbonate phases synthesized at various pH and temperature (a) 0°C, (b) 20°C.

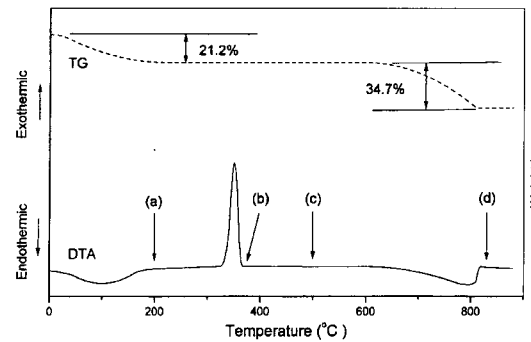


Fig. 3. TG-DTA curves for amorphous calcim carbonate synthesized from 0.1 M-CaCl₂ and 0.1 M-Na₂CO₃ solution with pH 13 at 0°C.

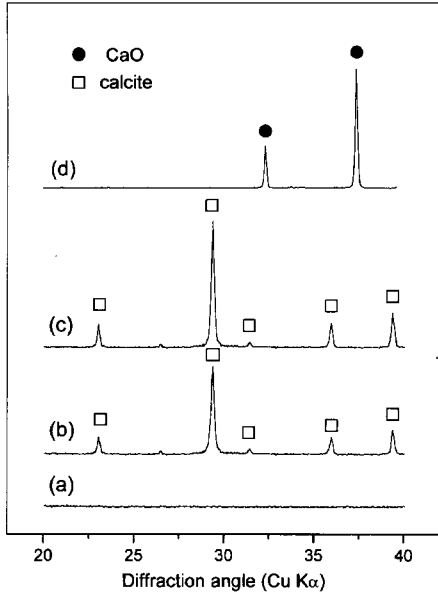


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of the heat treated amorphous calcium carbonate at various temperature (synthetic conditions : 0.1 M, pH 13, 0°C) (a) 200°C (b) 370°C (c) 500°C (d) 850°C.

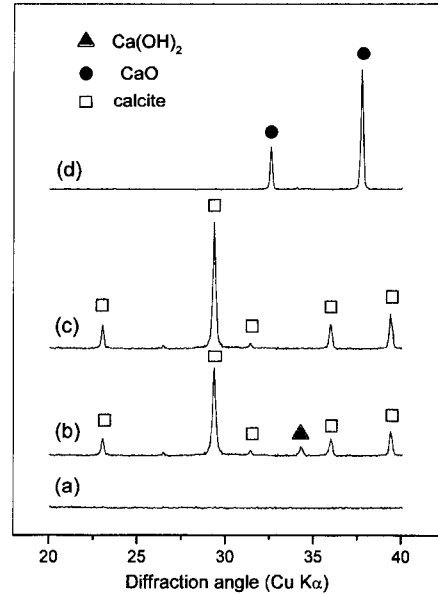


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of the heat treated amorphous calcium carbonate at various temperature (synthetic conditions : 0.1 M, pH 14, 0°C) (a) 200°C (b) 350°C (c) 500°C (d) 850°C.

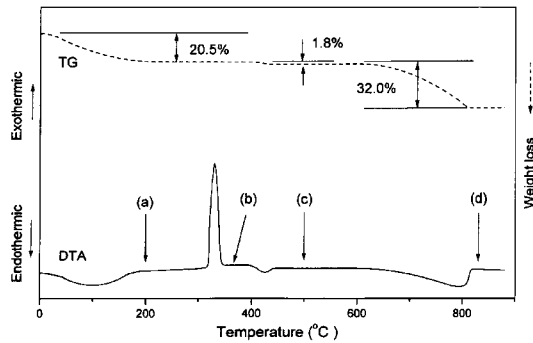


Fig. 5. TG-DTA curves of amorphous calcium carbonate synthesized from 0.1 M-CaCl₂ and 0.1 M-Na₂CO₃ solution with pH 14 at 0°C.

은 비정질 탄산칼슘이 calcite로 결정화되었음을 나타내 주고 있으며, (d)의 회절패턴은 calcite가 분해되어 CaO로 전이되는 것을 확인해 주고 있다.

또한 Fig. 5, 6에는 pH 14에서 생성된 비정질 탄산칼슘의 TG-DTA 곡선과 열처리 온도에 따른 X선 회절패턴을 나타내고 있다. pH 13에서 생성된 비정질 탄산칼슘과 동일하게 상온에서부터 200°C까지 비정질 탄산칼슘에 함유된 물분자의 탈수에 의한 완만한 흡열 peak를 보여주고 있으며, 무게감량으로부터 비정질 탄산칼슘에 함유된 Ca(OH)₂의 함량이 12 mol%이라는 것을 확인할 수 있었다. 또한

Fig. 2(a)의 회절 패턴으로부터 탈수 후에도 비정질 상태가 유지되고 있는 것을 알 수 있었다. 또한 330°C 부근의 발열 peak는 비정질 탄산칼슘이 calcite로 결정화에 의한 것인데 pH 13에서 제조한 비정질 탄산칼슘보다 낮은 온도에서 결정화가 일어났으며, 비정질 탄산칼슘 속에 존재하는 비정질 수산화칼슘이 동시에 결정화되는 것으로 사료된다. 이러한 사실은 Fig. 6(b)의 350°C에서 열처리한 시료의 X선 회절패턴에서 확인할 수 있었다. 430°C 부근의 흡열 peak는 수산화칼슘의 탈수에 의한 것으로 Fig. 6(c)의 X선 회절패턴에서 볼 수 있듯이 500°C에서 열처리한 시료에서 수산화칼슘의 회절 peak가 소멸된 것으로 확인할 수 있었다.

Fig. 7에는 비정질 탄산칼슘의 합성시 모액의 pH에 따른 결정화 온도 변화를 나타내 주고 있다. pH 11에서 합성된 비정질 탄산칼슘의 결정화 온도는 290°C이지만 합성시의 pH가 상승함에 따라 결정화 온도가 상승하여 pH 13에서 합성된 비정질 탄산칼슘은 350°C에서 결정화되었다. 또한 점선으로 표시한 상 경계를 중심으로 낮은 pH 영역인 왼쪽에는 단일상의 비정질 탄산칼슘 영역을 표시하며, pH가 큰 오른쪽 영역에는 비정질 탄산칼슘과 수산화칼슘이 공존하는 영역을 나타내고 있는데, 상의 경계를 중심으로 결정화 온도가 하강하는 것이 관찰되었다. 즉, 비정질 탄산칼슘은 생성시의 pH가 증가함에 따라 열적 안정성이 증대되지만 pH 13.5 이상에서는 불규칙적인 비정질 탄산칼슘

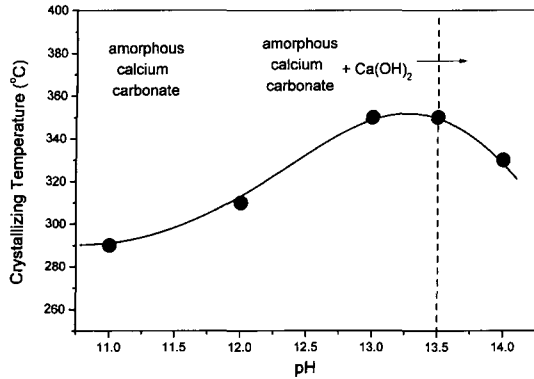


Fig. 7. Effect of synthesizing pH on crystallizing temperature of amorphous calcium carbonate.

의 구조 중에 OH 기가 혼입되어 열적 안정성이 오히려 감소하는 것으로 생각된다.

본 연구에서 합성한 비정질 탄산칼슘은 미립자의 응집체로서 결정질 탄산칼슘에 비하여 활성이 크기 때문에 용해도가 큰 특징을 가지고 있어서, 결정질 탄산칼슘의 전구체

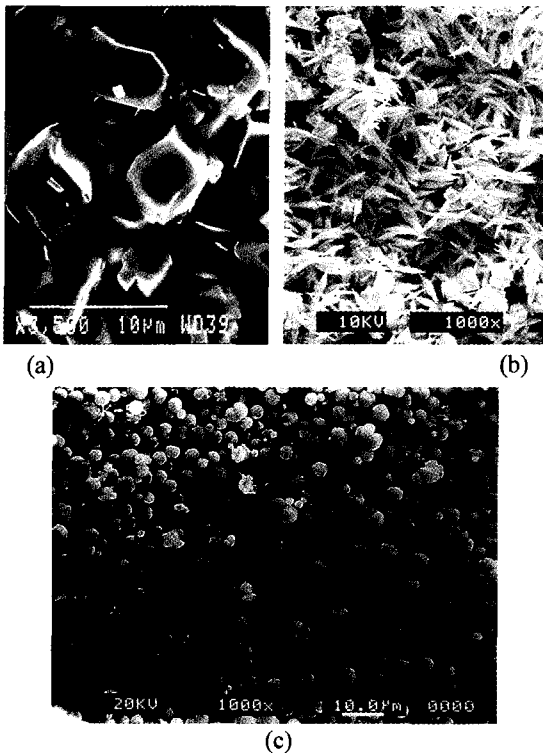


Fig. 8. Shape of various calcium carbonate crystallized from the amorphous precursor with various conditions. (a) 20°C: calcite (b) 80°C: aragonite (c) 20°C, in 1 M-NH₄Cl solution; vaterite.

로써 이용될 수 있다. 본 연구에서는 합성된 비정질 탄산칼슘을 전구체로 사용하여 탄산칼슘의 형태를 제어하기 위하여 비정질 탄산칼슘을 물 속에 침적시키고 결정화시켜 얻어진 탄산칼슘의 형태 변화를 조사하였다. Fig. 8에는 비정질 탄산칼슘을 물속에 침적시킨으로써 결정화시킨 각종 탄산칼슘의 주사전자현미경 사진을 보여주고 있다. 20°C에서는 (a)에 나타난 것처럼 5 μm 정도의 능면체 형태의 calcite가 단일상으로 생성되었다. 그러나 온도가 상승하면 aragonite의 생성비율이 높아져서 80°C에서는 (b)에 나타난 것처럼 길이 5~10 μm의 침상 aragonite가 단일상으로 생성되었다. 또한 20°C에서 1 M-NH₄Cl 용액에 침적하여 결정화 시킨 경우에는 (c)에 나타난 바와 같이 1~3 μm 정도의 구상 vaterite가 단일상으로 생성되었다. 이러한 결과는 탄산칼슘이 석출되는 과정에 NH₄⁺ 이온의 존재가 vaterite 결정의 생성을 촉진시킬 수 있다는 등의 보고[12]와 잘 일치하고 있다.

3.2. Sn²⁺을 함유한 비정질 탄산칼슘의 결정화 및 형광특성

탄산칼슘 형광체를 제조하기 위하여 Sn²⁺을 함유한 비정질 탄산칼슘을 제조하였다. Sn²⁺의 공급원료는 SnCl₂였으며 이를 CaCl₂ 용액과 혼합하여 사용하였고, 합성조건은 CaCl₂ 및 Na₂CO₃ 농도 0.1 M, 합성온도 0°C, pH 13 이었다. 또한 결정의 형태에 따른 형광특성을 조사하기 위하여 앞 절에서 서술한 바와 같은 방법으로 물속에 침적시켜 결정화 시켰다. 성장된 결정의 형태는 Sn²⁺ 이온을 doping 하지 않은 경우와 비교하여 큰 차이를 보이지 않았다.

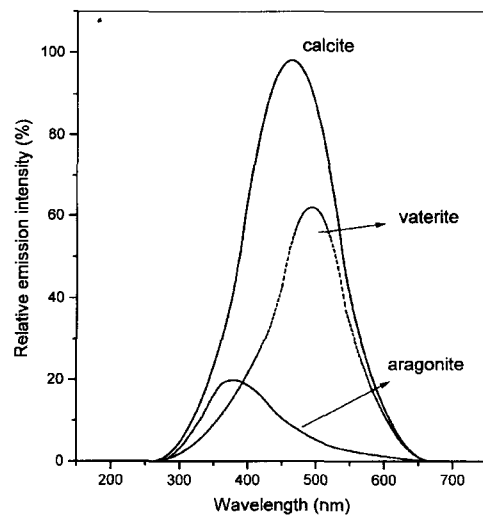


Fig. 9. Emission spectrum of Sn²⁺ doped calcium carbonate (excitation wavelength; 285 nm).

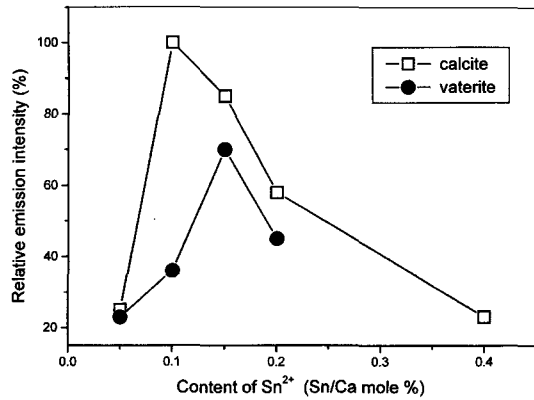


Fig. 10. Changes of emission intensity according to the Sn-Ca ratio in calcium carbonate.

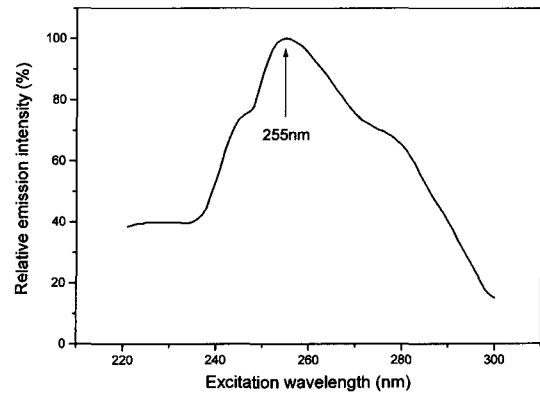


Fig. 11. Excitation spectrum of Sn²⁺ doped calcite (emission wavelength : 465 nm).

Fig. 9에는 Sn²⁺를 함유한 calcite, vaterite, aragonite 결정의 emission spectrum을 보여주고 있는데, 각 결정들의 발광강도는 calcite>vaterite>aragonite 순으로 나타났다. 또한 발광 peak 파장에 있어서는 calcite는 464 nm로 순수한 청색을 나타내고 있지만, vaterite는 494 nm로 청록색을 띠며, aragonite는 380 nm로서 거의 형광특성을 나타내지 못하고 있다. 이렇게 결정의 종류에 따라 형광특성이 달라지는 결과는 결정의 배위수에 있어서 calcite와 vaterite는 6인데 반하여 aragonite는 9이기 때문에 결정계가 다르다는 사실과 관련되는 것으로 생각된다.

Fig. 10에는 Sn 첨가량에 따른 발광강도의 차이를 보여주고 있는데 calcite는 0.1 mole% 첨가하였을 때, 또한 vaterite는 0.1 mole% 첨가하였을 때 모두가 최대의 발광강도를 보이다가 첨가량이 증대함에 따라 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이러한 현상은 Sn²⁺ 이온이 다량 함유되었을 경우에 결정의 격자에 strain이나, 격자결함을 발생시키기 때문인 것으로 생각된다. 또한 결정의 격자결함은 Sn²⁺ 이온의 첨가량에 따라 증대되는데, Sn²⁺ 이온의 첨가량이 증대되어도 결정 성장 속도를 느리게 해 주면 결함이 적은 결정이 성장될 수 있기 때문에 침적에 의한 결정성장시 비정질 탄산칼슘과 물의 비율을 조절함으로써 제어할 수 있으리라 생각된다.

Fig. 11에는 Sn²⁺ doping된 calcite의 여기 spectrum을 나타내 주고 있다. 여기 파장을 220~300 nm의 범위에서 변화시키면 255 nm에서 발광강도가 최대로 되었다가 그 이상의 파장에서는 발광강도가 저하하는 경향이 관찰되었다. 현재 사용되고 있는 형광등 내에 봉입되어 있는 수은에 열전자가 충돌하면 파장이 254 nm인 자외선이 발광되기 때문에 본 연구에서 합성된 Sn²⁺ doping된 calcite는 청색의 형광램프용 형광체로 사용하기 적합한 것으로 생각된다.

4. 결 론

형광체용 탄산칼슘 제조를 위한 전구체로서 비정질 탄산칼슘을 합성하였다. 비정질 탄산칼슘은 반응용액의 농도를 묽게 하고, 급속하게 반응시키며, 반응온도는 가능한 10°C 이하의 저온에서 행하며, 필요하면 pH 조절을 통하여 알칼리성 용액 내에서 반응을 행하여 결정화를 지연시키며, 여과 후 건조한 공기 중에서 보관하는 등의 조건하에서 재현성 있게 합성될 수 있었다.

또한 전구체로서 비정질 탄산칼슘을 사용하여 열처리하거나, 물 속에 침적시키는 방법을 통해 결정화가 가능하였으며, 특히 물 속에 침적시키는 방법을 사용하여 온도, 모액의 종류에 따라 원하는 결정형을 얻을 수 있었다.

Sn²⁺ 이온을 doping한 비정질 탄산칼슘을 전구체로 하여 결정화시킨 탄산칼슘의 발광강도는 calcite>vaterite>aragonite 순으로 나타났으며, Sn의 첨가량에 따라 발광강도가 변화하였다. 가장 큰 발광강도를 나타내는 calcite는 발광 peak 파장이 464 nm로서 순수한 청색이며, 발광강도는 excitation 파장이 255 nm일 때 가장 강하므로 형광램프용의 형광체로 사용하기 적합하였다.

감사의글

이 논문은 (1998)년 한국학술진흥재단의 학술연구비에 의하여 지원되었음.

참 고 문 헌

- [1] 安江 任, 荒井康夫, 石膏と石灰 243 (1993) 42.

- [2] J. Sytsma, A. Meijer and G. Blasse, *J. Solid State Chem.* 99 (1992) 78.
- [3] 小嶋芳行, 川野 晃生, 安江 任, 荒井康夫, *J. Ceram. Soc. Japan* 102 (1994) 1128.
- [4] 小嶋芳行, 猿藤典秀, 安江 任, 荒井康夫, *J. Ceram. Soc. Japan* 103 (1995) 1282.
- [5] 安江 任, 小嶋芳行, 荒井康夫, *無機マテリアル* 1 (1994) 68.
- [6] 井上嘉龜, 金治幸雄, 橋詰源藏, 三輪肇一, *材料* 14 (1965) 719.
- [7] 安江 任, 間宮 晶, 高橋裕八, 築板亮吾, 荒井康夫, *日化* (1984) 1107.
- [8] 安江 任, 間宮 晶, 福島 貴, 荒井康夫, *石膏と石灰* 198 (1985) 3.
- [9] J.W. McCauley and R. Roy, *Am. Miner.* 59 (1974) 947.
- [10] H.J. Meyer, *Z. Kristallogr.* 128 (1969) 183.
- [11] J. Hostomsky and A.G. Jones, *J. Phys. D, Appl. Phys.* 24 (1991) 165.
- [12] 小嶋芳行, 佐渡友 明子, 安江 任, 荒井康夫, *J. Ceram. Soc. Japan* 100 (1992) 1145.