

Single crystal growth of $ZnWO_4$ by the CZ and its physical properties

Chang Sung Lim[†] and Keun Ho Auh^{*}

Institute of Advanced Materials, CPRC, Hanseo University, Seosan 356-820, Korea

**Department of Ceramic Engineering, CPRC, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea*

(Received April 27, 2001)

Abstract Single crystals of $ZnWO_4$ with [100], [010] and [001] directions were successfully grown by the Czochralski method. The growth conditions in each direction were investigated in terms of the variations of rotation speed, pulling rate and diameter of the grown crystals. The formation of cracking in the grown crystals during cooling procedure could be prevented by annealing effect. The growth directions of the grown crystals were determined using Laue back reflection. The microscopic characteristics of the grown crystals in each direction were discussed, and its physical properties were evaluated for hardness, thermal expansion coefficient and dielectric constant.

Key words Czochralski method, $ZnWO_4$, growth condition, Annealing effect, Laue back reflection, Physical properties

CZ법에 의한 $ZnWO_4$ 단결정 성장 및 물리적 특성

임창성[†], 오근호^{*}

한서대학교 신소재연구소, CPRC, 서산, 356-820

*한양대학교 세라믹공학과, CPRC, 서울, 133-791

(2001년 4월 27일 접수)

요약 Czochralski법에 의한 $ZnWO_4$ 단결정을 [100], [010], [001] 방향으로 성공적으로 성장시켰다. 각 축 방향에 따른 성장조건이 rotation speed, pulling rate, 성장된 결정의 직경 등의 변수를 가지고 조사되어졌다. 성장된 결정의 냉각시 발생되는 균열을 annealing 효과에 의하여 방지할 수 있었다. 성장된 결정의 방위는 Laue back reflection으로 결정하였다. 각 축 방향으로 성장된 결정의 미세구조적 특징이 논하여졌으며, 경도, 열팽창계수 및 유전상수의 물리적 특성이 평가되어졌다.

1. 서론

$MgWO_4$, $ZnWO_4$, $CdWO_4$ 등의 monoclinic tungstate는 MASER(Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation)특성[1]을 갖는 물질로 균용체이다. 우주통신, 전자 망원경 등에 응용되어 왔으며. Scintillation [2-4] 소자로의 응용이 확대되고 있다. $ZnWO_4$ 단결정은 공간군 P2/C를 갖는 사방정으로, 격자상수가 $a = 4.69 \text{ \AA}$, $b = 5.74 \text{ \AA}$, $c = 4.96 \text{ \AA}$ 이고 $\beta = 90^\circ 30'$ 으로 nickel tungstate, magnesium tungstate, iron tungstate, cobalt tung-

state와 이질동상[9]이다. $ZnWO_4$ 단결정은 O'Hara[5, 7, 8]와 Uitert[6]에 의하여 Czochralski법으로 성장시킨 이후, 현재 x-ray, γ -ray, particle ray의 detecting을 위한 scintillation 소자의 응용을 위하여 Fe-doped[10, 11], Mo-doped[12] 및 V-doped[13] $ZnWO_4$ 단결정의 특성을 비롯한 $ZnWO_4$ xerogel/film[14]의 합성법이 보고되고 있으나, Czochralski법에 의한 양질의 $ZnWO_4$ 단결정성장예 관한 전반적인 보고는 매우 미약하여 MASER 및 scintillation 소자의 응용을 위한 기본적인 $ZnWO_4$ 단결정의 성장기술에 관한 연구가 절실히 요구되고 있다. 따라서, 본 연구는 Czochralski법에 의한 $ZnWO_4$ 단결정성장의 제반조건을 확립하고, 각 축 방향으로 성장된 결정의 미세구조적 특징을 비롯한 물리적 특성을 평가하고자 한다.

[†]Corresponding author

Tel: 82-41-660-1445

Fax: 82-41-660-1445

E-mail: cslim@hanseo.ac.kr

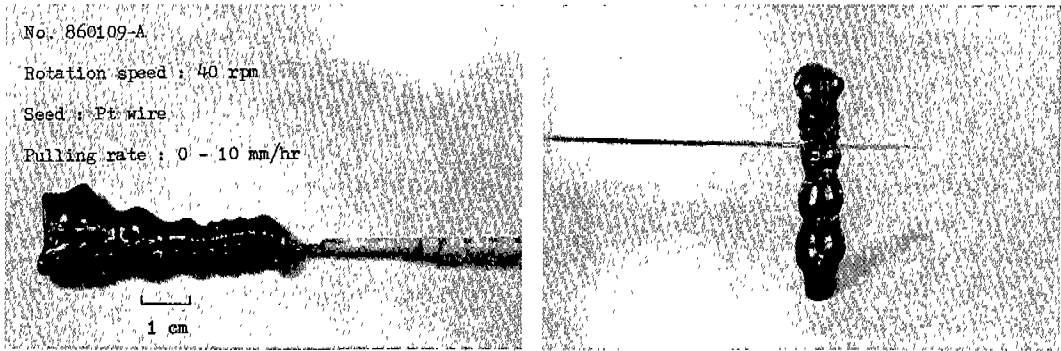


Fig. 1. ZnWO_4 crystals grown without seed.

2. 실험 방법

ZnWO_4 단결정성장용에 사용한 장치는 Czochralski 법을 이용하여 인상속도는 worm gear가 달린 motor를 사용하여 1시간에 0 cm에서 4 cm까지 인상할 수 있게 하였고, 회전속도는 회전 motor를 사용하여 0 rpm에서 100 rpm 까지 회전수를 조절할 수 있게 하였다. 관찰구를 설치하여 외부로부터 육안으로 결정이 최대한 용융액 표면에 접근하도록 하여 정확한 온도조절을 하였다. 이 때의 온도조절은 Eurotherm사의 controller와 thyrister를 사용하였다. 백금의 도가니를 사용하였으며, 이 때의 로 내의 온도분포는 도가니 밑바닥으로부터 위로 올라갈수록 온도를 낮게 하여 용융액면으로부터 결정을 성장시킬 수 있게 하였다.

ZnWO_4 단결정성장용 출발 원료로 99.9% 순도의 zinc oxide와 tungsten trioxide 시약을 1:1의 mole비로 마노유발에서 ethanol 분산제를 사용하여 습식혼합하였다. 5 시간 건조시킨 후 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C에서 각각 합성시켰다. 각각의 시료를 분말로 만들어 X-ray diffractometer로 측정해 본 결과 900°C에서 장시간 유지시켜 준 시료가 JCPDS-카드 15-774와 가장 잘 일치하였다. 그래서 900°C에서 12시간 합성한 시료를 백금 도가니 안에서 용융시켜 단결정성장용 시료로 사용하였다.

성장된 ZnWO_4 결정의 방위를 결정하기 위하여 Laue back reflection pattern을 얻어 해석하였다. Laue pattern을 해석하기 위한 원자면간거리 및 원자면간각도는 이미 보고된 격자상수 $a = 4.69 \text{ \AA}$, $b = 5.74 \text{ \AA}$, $c = 4.96 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ \times 30'$ 에 의하여 계산하였다. 성장된 단결정의 미세구조적 특징은 광학현미경, EDAX로 분석하였으며, etching solution은 NaOH 2 moral 농도의 solution을 사용하였고, etching 시간은 각 면에 따라 달라 (010) face는 boiling solution에서 4분, (001), (100) face는 boiling solution에서 2분 동안 행하였다. 또한, 성장된 단결정의 각 축 방향에 따른 물리적 특성을 경도, 유전상수 및 열팽창계수의 측정으로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

ZnWO_4 원료를 도가니 안에서 용융시켰다가 온도를 등결현상이 나타날 때까지 낮추면, 도가니 표면에 수직상 결정을 볼 수 있었다. 이 수직상 결정은 (010) surface를 가지며 [001] 방향으로 성장시킨 결정과 같은 방위를 가진다. 최초의 결정성장은 seed 없이 백금침 4개를 사용하였다. 백금침 4개를 사용한 rod를 용융액 표면에 닿는 순간, 백금침 사이의 구멍으로 용융액이 모세관 현상에 의해 위로 올라오게 된다. 이 때 용융액 표면보다 위 부분의 구멍속에 있는 용융액이 온도가 낮아 고화되면서 핵이 생성하게 되었다. 핵이 생성되면서 성장하고 있는 결정과 용융액 사이의 계면에 밝은 ring이 나타나게 되는데 이 때 서서히 rod를 인상하면서 온도와 인상속도를 상호유기적으로 조절하면서 결정을 성장시켰다. 이렇게 하여 seed 없이 성장시킨 결정을 Fig. 1에 도시하였다. 이것을 광학반사현미경 등으로 관찰한 결과 bicrystal이었다. 이러한 요인은 dipping시 온도가 낮아 구멍 사이로 2개의 핵이 생성되어 결정이 성장되었다고 사료된다. 이 때의 성장조건은 회전속도를 40 rpm으로 하고 인상속도는 0~10 mm/h 사이에서 조절하였다. 이 때 최대직경은 1.9 cm였고 갈색을 띠었다.

Table 1

Typical growth procedure and parameters of ZnWO_4 single crystals

Procedure	Parameter Temperature (°C)	Pulling rate (mm/h)	Rotation speed (rpm)
Melting	1235	0	60
Dipping	1233	5	60
Necking	1234	8	60
Crowning	1231	3.5	60
Growing	1230	8~10	60
Tailing	1233	10	60

냉각은 실온까지 로냉시켰다. 백금침으로 성장시킨 결정은 diamond cutter로 잘라 직경 0.2 cm, 길이 2.5 cm 정도의 seed를 만들어 dipping, necking, crowning, body growing, tailing의 순서로 결정을 성장시켰으며 Table 1에 대표적인 ZnWO₄ 단결정성장 공정에 따른 온도, 인상 속도 및 회전속도를 도시하였다. 온도는 1231~1235°C, 회전속도를 60 rpm으로 하고 인상속도는 0~10 mm/h 사이에서 조절하였다.

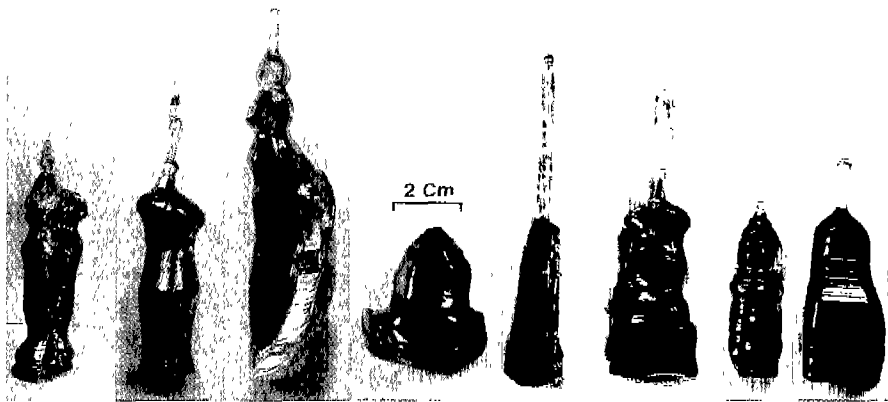
Czochralski법에 의한 단결정성장시 성장되고 있는 결정과 용융액 표면사이의 계면에 영향을 주는 인자로 회전속도와 결정의 직경이 있다. 회전속도가 느린 경우 용융액 내의 온도구배는 결정의 가장자리 부분에서 중심쪽으로 fluid flow가 진행되어 온도가 낮은 중심부분에서의 결정의 계면의 모양은 불룩하게 되며 중심부분에 bubble이 발생할 확률이 높게 된다. 또한, 회전속도가 빠른 경우 용융액 내의 온도구배는 결정의 중심 부분에서 가장자리 쪽으로 fluid flow가 진행되어 온도가 낮은 가장자리 부분의 결정의 계면의 모양에 영향을 끼쳐 오목하게 되며 가장자리 bubble이 발생할 확률이 높게 된다. 이 밖에 결정의 계면의 모양에 영향을 주는 인자로 결정의 직경이 있다. 결정의 직경이 커지면 용융액 내의 기계적 대류의 영향이 커져 결정의 질에 큰 영향을 끼치게 된다. 즉 결정의 직경을 1.5 cm 이하로 하여 성장시킨 것이 양질의 단결정으로 되었다. Table 2에 회전속도 및 직경을 변경시켜 가면서 성장시킨 결정의 모습을 도시하였다. 이러한 회전속도와 결정의 직경의 영향을 고려한 실험적 data를 바탕으로 회전속도를 50~60 rpm, 직경 1.5 cm 이하로 하여 성장시켰을 때 결정의 질을 높일 수 있다는 결론을 얻었다.

성장된 ZnWO₄ 단결정을 분말로 하여 찍은 X선 회절 peak와 성장시키기 전 원료로 쓰인 시료 즉, 900°C에서 12시간 합성한 다결정체의 회절 peak를 성장된 단결정의 peak와 비교하였다. 2θ 상으로는 거의 일치하였으나 intensity는 많은 차이가 있었다. 성장시킨 단결정의 peak는 2θ 값이 작고 hkl값이 작을수록 intensity가 크고, 합성한 다결정체의 peak는 2θ 값이 크고 hkl값이 클수록 intensity가 큼을 확인하였다.

Fig. 2는 성장된 ZnWO₄ 단결정의 (100), (010), (001) face에 따른 Laue back reflection pattern을 보여준다. 성장방향에 대해 수직으로 하여 찍었으며 Fig. 2(b)에서 (010) face를 중심으로 하여 위쪽으로 051, 052 아래쪽으로 05, 05의 spot를 잘 나타내 성장방향이 [001]방향임을 보여 주며 이것은 international standard Laue atlas의 값과 잘 일치하고 있다.

결정의 방향을 정확히 해석하여 각 축 [001], [010], [100] 방향으로 ZnWO₄ 단결정을 성장시켰으며 Fig. 3과 Table 3에 각 방향에 따른 단결정의 모습과 성장조건을 도시하였다. Fig. 3과 Table 3에서의 A의 경우 [100] 방향으로 회전속도는 윗부분을 54 rpm, 아랫부분을 40 rpm으로 성장시켜 실온까지 40°C/h로 냉각시켰다. B는 [010] 방향으로 회전속도를 46 rpm으로 성장시켜 800°C까지 40°C/h, 800°C에서 10시간 서냉시키고 실온까지 30°C/h로 냉각시켰다. C는 [010] 방향으로 회전속도를 63 rpm으로 성장시켜 800°C까지 40°C/h, 800°C에서 10시간 서냉시키고 실온까지 30°C/hr로 냉각시켰다. 여기에서 A에서 발생한 crack을 B와 C에서 800°C에서 10시간 서냉함으로써 방지할 수 있었다.

Table 2.
The grown ZnWO₄ crystals with various rotation speeds and diameters

Crystal shape								
	B	C	E	F	G	I	J	K
Rotation speed (rpm)	15, 26	16	39	55	68	54, 40	46	63
Diameter (mm)	21	16	23	35	12	20	17	23

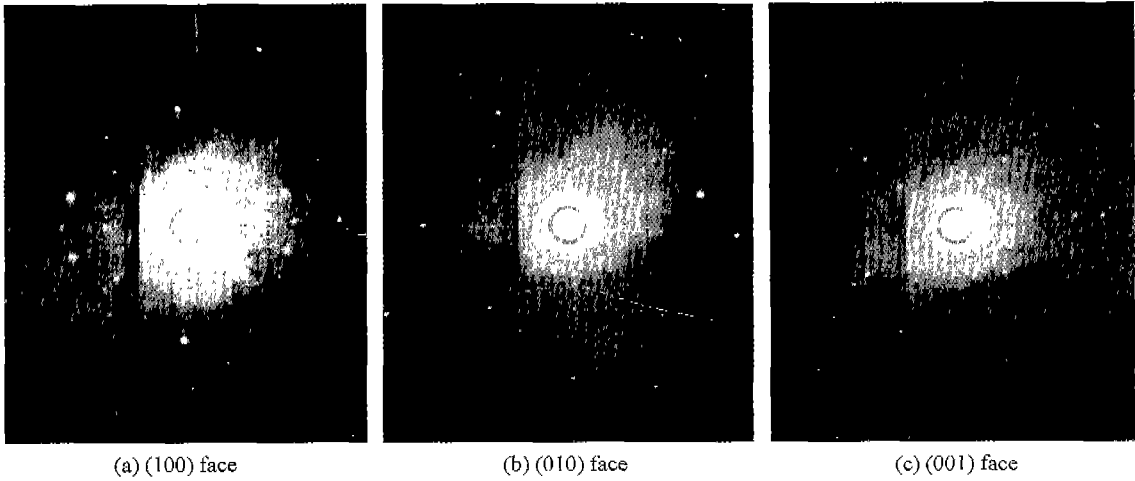


Fig. 2. Laue back reflection patterns on (100), (010) and (001) faces.

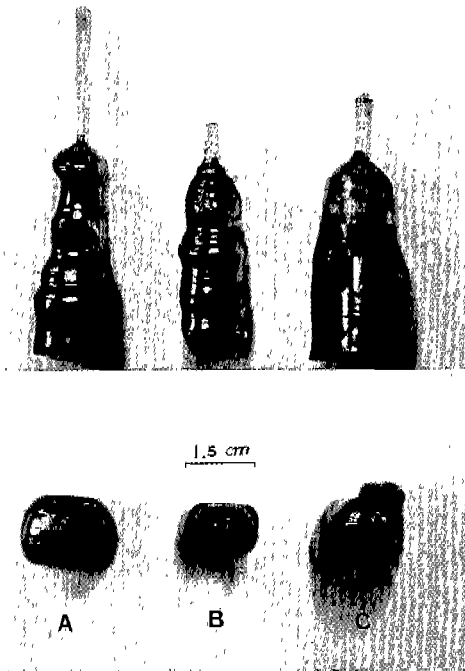


Fig. 3. Typical single crystals of $ZnWO_4$ grown in each direction: A; [100], B; [010] and C; [001].

Czochralski법에 의한 $ZnWO_4$ 단결정의 최적성장조건을 얻기 위해 Table 4에 성장조건과 성장된 결정의 특징을 종합하여 나타내었다. 최적성장조건은 necking시의 결정의 직경은 2 mm, 회전속도는 50~60 rpm, 결정의 최대직경은 1.5 cm 이하로 하여 성장시킨 것이 양질의 단결정을 얻을 수 있었다. 인상속도는 온도와 유기적으로 조절해 최

Table 3

Growth conditions in [100], [010] and [001] directions

Conditions	Crystals A	B	C
Direction	[100]	[010]	[001]
Rotaton speed (rpm)	54, 40	46	63
Diameter (mm)	20	17	23
Weight (g)	85.9	47.0	90.7
Annealing effect	No	800°C, 10 h	800°C, 10 h
Remark	Crack	Bubble	No crack No bubble

대 1 cm/h까지 양질의 단결정을 성장시킬 수 있었다. 회전속도와 결정의 직경은 성장되고 있는 결정과 용융액 사이의 계면에 영향을 미치며 crack의 발생은 냉각과정에서 조절할 수 있었다. 즉 냉각과정 중 800°C까지 40°C/h, 800°C에서 10시간 서냉, 실온까지 30°C/h로 냉각속도를 조절함으로써 crack을 방지할 수 있었다.

Fig. 4는 $ZnWO_4$ 의 결정구조를 보여주며, Fig. 5는 [001] and [100] 방향에 대한 $ZnWO_4$ unit cell을 보여준다. EDAX에 의한 정량분석 결과, at%를 보면 tungsten이 16.64%, zinc가 16.72%, oxygen이 66.64%로 unit cell 안에 tungsten이 2개, zinc가 2개, oxygen이 8개로 즉, tungsten : zinc : oxygen이 1 : 1 : 4의 비율로 잘 결합되어 있었으며 $ZnWO_4$ 의 구조와 잘 일치된다. $ZnWO_4$ 의 구조는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 산소의 distort된 hexagonal close packing 안에 Zn와 W 원자가 octahedral interstices에 위치하여 ZnO_6 와 WO_6 octahedra를 형성한다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 $ZnWO_4$ 의 구조를 (001) projection을 하면 W 원자가 내부에 2개 위치하고 edge에 Zn 원

Table 4
Growth conditions and characteristics of the grown $ZnWO_4$ single crystals

Condition	No.	A	B	C	D	E	F	G	I	J	K	L
Seed	none	A	A	C	D	E	F	F	F	F	G	G
Pulling rate (mm/h)	0~10	5.8	8~9	3~9	6~10	8~10	7~10	7~10	7~10	7~8.5	6	9~11
Rotation speed (rpm)	40	15, 26	16	39, 32	39	55	68	54, 40	46	63	60	
Diameter (mm)	19	21	16	9	23	35	12	20	17	23	18	
Color	brown	yellow-brown	yellow-brown	yellow-brown	brown	brown	brown	red-brown	yellow-brown	red-brown	red-brown	
Transparency	fair	bad	bad	bad	fair	good	good	good	good	good	good	
Bubble	little	many	many	many	upper none lower many	a little	none	none	little	none	none	
Annealing	X	X	X	X	X	800°C 3 h	800°C 6 h	X	800°C 10 h	800°C 10 h	800°C 10 h	
Crack	a little	a little	a little	a little	a little	a little	a little	a little	none	none	none	
Remark	bi-crystal	poly-crystal	20° from [001]	7° from [001]	single crystal [001]	single crystal [001]	single crystal [001]	single crystal [100]	single crystal [010]	single crystal [001]	single crystal [001]	

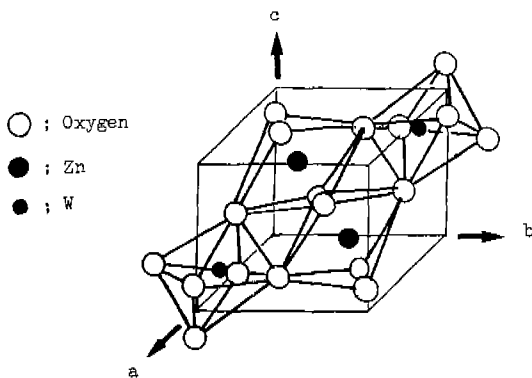


Fig. 4. The structure of $ZnWO_4$ single crystals.

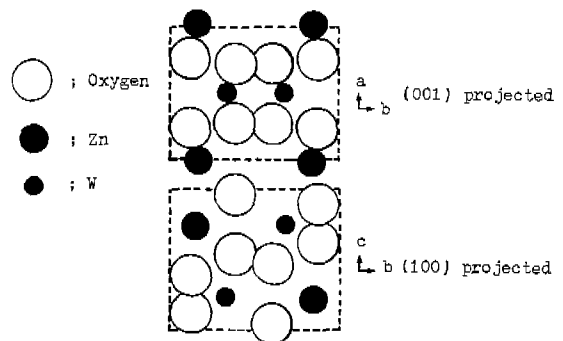


Fig. 5. The unit cell of $ZnWO_4$ projected on the [001] and [100] directions.

자가 4개 위치한다. 이 구조를 (100) projection을 하면 Zn와 W 원자가 내부에 각각 2개씩 위치하게 된다.

Fig. 6은 [001] 방향으로 성장시킨 (010) face의 etch pattern을 보여준다. 여기에서 etch pits는 [001] 방향에 대해 평행하게 propagated하며 600배로 확대한 그림은 twofold rotation symmetry를 함을 보여주며 이는 space group $P2_1/C$ 와 잘 일치됨을 알 수 있다. 또한, (010) face와 (100) face의 slip plane을 가지며 150배로 확대한 그림에서 (100) face를 가진 slip step을 보여 주며 dislocation density는 중심보다 가장자리 쪽이 큼을 알 수 있었다. $ZnWO_4$ 단결정은 (010) face의 벽개면을 가지는데 벽개면은 광물학상으로 완전, 불완전명료, 불명료, 양자로 나뉘어진다. 이 중 $ZnWO_4$ 단결정은 운모와 같이 완전한 벽개면을 가진다. 이러한 벽개면의 생성요인은 원자면간거리가 최대인 면으로 발달하는데 $ZnWO_4$ 는 격자상수의 b가 5.74 Å

으로 $a = 4.69 \text{ \AA}$ 과 $c = 4.96 \text{ \AA}$ 보다 원자면간거리가 커서 (010) 면으로 벽개가 발달하게 된다고 사료된다.

Table 5에 성장된 단결정의 [100], [010], [001] 방향에 따른 물리적 특성을 경도, 유전상수 및 열팽창계수를 나타내었다. 경도는 [010]과 [001] 방향으로 성장시킨 결정이 각각 373, 371 kg/mm²으로 비교적 [100]으로 성장시킨 결정보다 높았으며, 유전상수는 [100] 방향으로 성장시킨 결정이 비교적 [010]과 [001] 방향으로 성장시킨 결정보다 비교적 높은 값을 나타 내었다. 방향에 따라 유전상수가 틀리게 나온 것은 $ZnWO_4$ 의 결정학적인 구조때문으로 기인되는데, (001) projection을 하면 내부에 W 원자가 2개, O 원자가 8개 위치하고 edge에 Zn 원자가 4개 위치하고, (100) projection을 하면 Zn와 W 원자가 내부에 각각 2개씩 위치하며 O 원자 8개 중 2개가 edge에 위치함으로써 각 성장방향에 따른 산소의 distort된

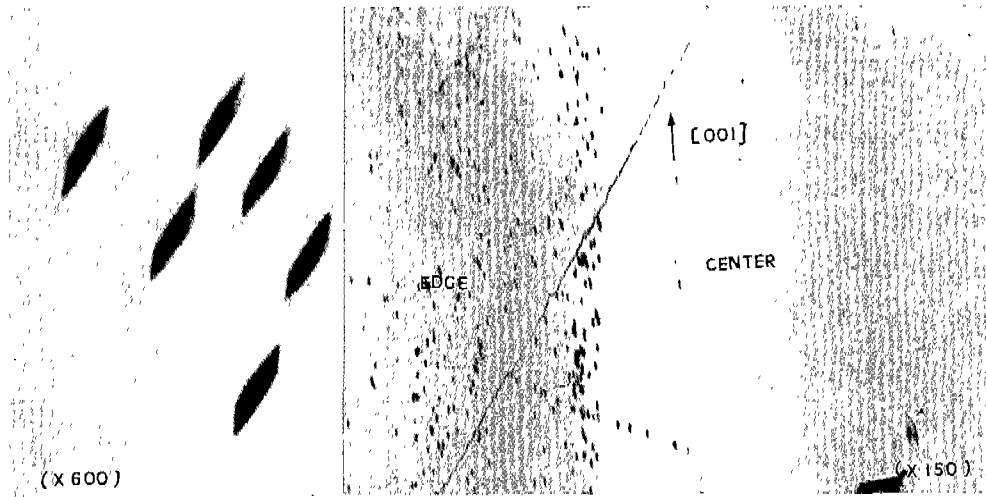


Fig. 6. Etch patterns of the grown ZnWO_4 single crystals.

Table 5
Physical properties of the grown ZnWO_4 single crystals

Direction	Hardness (kg/mm^2)	Dielectric constant	Thermal expansion coefficient ($10^{-6}/^\circ\text{C}$)
[100]	334	58	13.1
[010]	373	32	11.2
[001]	371	40	8.4

polarization의 영향으로 사료된다. 열팽창계수는 [100], [010], [001] 방향으로 성장시킨 결정들이 $0\sim 800^\circ\text{C}$ 의 온도구간에서 각각 13.1 , 11.2 , $8.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 로 직선적인 변화를 나타내었다.

4. 결 론

용융액 표면에 나타난 수지상 결정은 (010) surface를 가지며 [001] 방향으로 성장시킨 결정과 같은 방위를 가졌다. 최초의 결정성장용 seed 없이 백금침 4개를 사용하여 모세관 현상을 응용하여 결정을 성장시켰다. 최적성장조건은 necking시의 결정의 직경은 2 mm, 회전속도는 $50\sim 60$ rpm, 결정의 최대직경은 1.5 cm 이하로 하여 성장시킨 것이 양질의 단결정을 얻을 수 있었다. 냉각과정 중 800°C 에서 10시간 서냉함으로써 crack을 방지할 수 있었다. Etch pattern은 [001] 방향에 대해 평행하게 propagated 하며 twofold rotation symmetry를 함을 보여 주었다. (010) face와 (100) face의 slip plane을 가졌으며, (100) face를 가진 slip step을 보여 주었으며 dislocation density는 중심보다 가장자리 쪽이 클 수 있었다. ZnWO_4

단결정은 (010) face의 완전한 벽개면을 가지는데 이러한 벽개면의 생성요인은 ZnWO_4 의 격자상수 b 가 5.74 \AA 으로 $a = 4.69 \text{ \AA}$ 과 $c = 4.96 \text{ \AA}$ 보다 원자면간거리가 커서 (010) 면으로 벽개가 발달하게 된다고 사료된다. 경도는 [010]과 [001] 방향으로 성장시킨 결정이 각각 373 , 371 kg/mm^2 으로 비교적 [100]으로 성장시킨 결정보다 높았으며, 유전상수는 [100] 방향으로 성장시킨 결정이 비교적 [010]과 [001] 방향으로 성장시킨 결정보다 비교적 높은 값을 나타내었다. 열팽창계수는 [100], [010], [001] 방향으로 성장시킨 결정들이 $0\sim 800^\circ\text{C}$ 의 온도구간에서 각각 13.1 , 11.2 , $8.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 로 직선적인 변화를 나타내었다.

참 고 문 헌

- [1] L.G. Van Uitert and S. Preziosi, Zinc Tungstates for Microwave Maser Applications, J. Appl. Phys. 33 (1962) 2908.
- [2] I. Foeldvari, A. Peter, S. Keszthelyi-Landori, R. Capelletti, I. Cravero and F. Schmidt, Improvement of the Quality of ZnWO_4 Single Crystals for Scintillation Applications, J. Crystal Growth 79 (1986) 714.
- [3] P.F. Schofield, K.S. Knight and G. Cressey, Neutron Powder Diffraction Study of the Scintillator Material ZnWO_4 , J. Mat. Sci. 31 (1996) 2873.
- [4] A.R. Phani, M. Passacantando, L. Lozzi and S. Santucci, Structural Characterization of Bulk ZnWO_4 Prepared by Solid State Method, J. Mat. Sci. 35 (2000) 4879.
- [5] S. O'Hara and G.M. Mcmanus, Czochralski Growth of Low-Dislocation-Density Zinc Tungstate Crystals, J. Appl. Phys. 36 (1965) 1741.

- [6] L.G. Van Uitert, J.J. Rubin and W.A. Bonner, Preparation of Single Crystals of Tungstates and Molybdates of a Number of Divalent Metal Ions, *J. Am. Cer. Soc.* 46 (1963) 512.
- [7] S. O'Hara, Zinc Tungstate Crystal Growth, Dislocation, and Crystallography, *J. Appl. Phys.* 35 (1964) 1312.
- [8] S. O'Hara and G.M. Mcmanus, and B. Roessler, Dislocation Arrangements in Zinc Tungstate, *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 2898.
- [9] R.O. Keeling, The Structure of NiWO₄, *Acta Cryst.* 10 (1957) 209.
- [10] W.G. Nilsen and S.K. Kurz, Paramagnetic Resonance Spectra of Fe³⁺ in ZnWO₄, *Phys. Review* 136 (1964) 1586.
- [11] L. Malicsko, A. Peter and W. Erfurth, Characterization of ZnWO₄ : Fe Single Crystals By Optical and Scanning Electron Microscopic Methods, *J. Crystal Growth* 151 (1995) 127.
- [12] A. Watterich, A. Hofstaetter, R. Wuerz, A. Scharmann and O.R. Gilliam, Mo⁵⁺-H and W⁵⁺-H Centres in ZnWO₄ Single Crystals Characterized by ESR and ENDOR Spectroscopy, *J. Phys. : Condens. Matter.* 10 (1998) 205.
- [13] A. Watterich, G.J. Edwards, O.R. Gilliam and L.A. Kappers, Electron Spin Resonance of Vanadium- and Molybdenum-Perturbed V^o Centres in ZnWO₄ Single Crystals, *J. Phys.: Condens. Matter.* 8 (1996) 10659.
- [14] M. Bonanni, L. Spanhel, M. Lerch, E. Fueglin and G. Mueller, Conversion of Colloidal ZnO-WO₃ Heteroaggregates into Strongly Blue Luminescing ZnWO₄ Xerogels and Films, *Chem. Mater.* 10 (1998) 304.