

착체중합법에 의한 1, 2족 원소가 첨가된 $Y_2O_3:Eu$ 형광체의 합성과 발광특성

朴祥美* · 金昌海¹ · 朴晶奎¹ · 朴熙東¹ · 張鎬兼

고려대학교 화학과

¹한국화학연구원 화학소재부

(2001. 2. 7 접수)

Synthesis of $Y_2O_3:Eu$ Added the Group 1 or 2 Elements Using Complex-Polymerization and its Luminescent Properties

Sang Mi Park*, Chang Hae Kim[†], Joung Kyu Park[†], Hee Dong Park[†], and Ho G. Jang

Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

[†]Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejeon 305-600, Korea

(Received February 7, 2001)

요 약. $Y_2O_3:Eu$ 형광체는 고효율, 열적·화학적 안정성을 갖고 있어서 평판 표시 소자용 적색 형광체로 널리 사용되고 있다. 고분해능과 고효율을 가지는 평판 표시 소자는 작은 크기의 구형 입자를 가진 형광체를 필요로 한다.^{1,2} 본 연구에서는 착체중합법을 이용하여 100-300 nm 크기의 $Y_2O_3:Eu$ 형광체를 제조하였고, 1족 혹은 2족 원소를 첨가하여 발광특성에 대한 영향을 검토하였다.

ABSTRACT. Europium activated yttrium oxide ($Y_2O_3:Eu$) is extensively applied to red phosphor for Flat Panel Display because of its high efficiency and the thermal and chemical stability. Flat Panel Display screen which have a high resolution and high efficiency needs to the phosphors of ideally small size spherical particle. In this study, we prepared a $Y_2O_3:Eu$ phosphor using polymeric precursor methods and investigated the codoping effect by introducing the group 1 or 2 elements to $Y_2O_3:Eu$ phosphor in view of improvement of luminance efficiency.

서 론

$Y_2O_3:Eu$ 형광체는 고효율, 열적·화학적 안정성을 갖고 있어서 평판 표시 소자용 적색 형광체로 널리 사용되고 있다. Y_2O_3 의 결정구조는 각 yttrium이온이 정육면체의 꼭지점에 위치한 6개 oxygen이온에 의해 둘러싸여 있는 cubic C type이다.³ 두개의 빈 꼭지점이 체 대각선에 위치하면 S_6 대칭이고, 면 대각선에 위치하면 C_2 대칭이 된다. 환성체는 Y^{3+} 의 두 가지 대칭 그룹에 대해 거의 같은 비율로 치환된다.^{4,5} $Eu^{3+}(4f^6)$ 는 결정 격자 안에서 O^{2-} 로 둘러싸여 있고, O^{2-} 에서 전자를 받아들여 전하-전이 상태 전이(charge-transfer state transition)에 의해 빛 에너지를 흡수한다. 반전중심(i)를

갖는 S_6 구조에서는 반전성 선택 규칙(parity selection rule)에 의해 Eu^{3+} 의 4f 껍질 내에서 전기 쌍극자 전이(electric dipole transition)는 금지되지만, 대칭성이 낮은 C_2 구조에서는 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 전이의 자기 쌍극자 전이(magnetic dipole transition)($\Delta J=1$)와 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전이의 전기 쌍극자 전이(electric dipole transition)($\Delta J=2$)가 나타난다.⁶ 따라서 대칭성이 낮은 C_2 구조에서는 전기 쌍극자 전이인 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전이(612 nm)에서 가장 강한 발광 피크가 나타난다.⁹

고분해능과 고효율을 가지는 평판 표시 소자는 작은 크기의 구형 입자를 가진 형광체를 필요로 한다.^{1,2} 일반적으로, 형광체는 고상반응법으로 제조되어 입자 크

기가 수 μm 로 볼밀링과 같은 과정을 필요로 하는데, 이로 인해 표면과 격자의 결합이 생겨 발광 특성이 감소된다. 또한, 고온에서 긴 시간동안의 열처리 시간으로 인해 입자의 응집을 초래하고, 입자상이 불균일 해진다. 이에 반해 나노 크기의 입자(입자 반지름이 $\leq 100\text{ nm}$)는 광학적, 전기적, 구조적으로 좋은 효율을 나타내다고 알려져 있다.¹⁰⁻¹³ 그러나 입자의 크기가 $\sim 200\text{ nm}$ 의 형광체는 약한 형광을 나타내고, 결정 크기가 증가함에 따라 발광 세기가 증가한다. 즉, 발광 세기는 결정 크기와 관계된다.¹⁴

착체중합법을 이용한 형광체 제조법은 간단하고, 낮은 온도에서도 합성이 가능하고, 입자 크기가 작으며, 양이온이 전구체 내에 고르게 분포됨으로써 균일한 입자를 얻을 수 있다. 그러나, 입자 크기가 매우 작아 발광세기 감소로 인해 평면 발광 소자로의 이용에 제한을 받을 수 있다. 이러한 점을 개선하기 위해 본 연구에서는 여러 가지 1축 혹은 2축 원소들을 첨가한 $Y_2O_3:Eu$ 를 착체중합법을 이용하여 제조하고, 형광체의 입자성장과 발광특성에 어떠한 영향을 미치는지 알아보고자 하였다.

실험방법

착체중합법에 의한 실험과정은 Fig. 1에 나타내었다. 출발 용액은 일본 고순도 화학(주)에서 제조한 Y_2O_3 ,

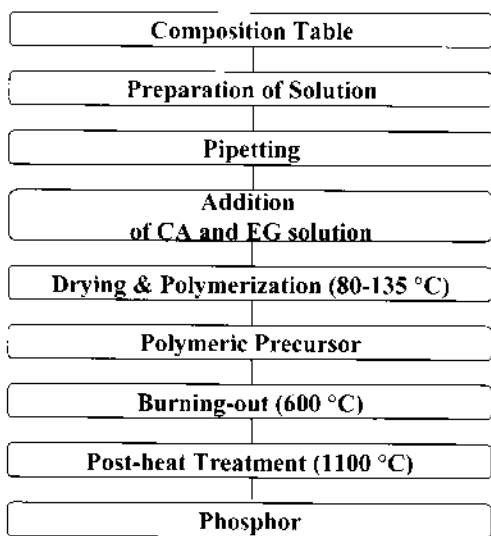


Fig. 1. Flow chart for a polymeric precursor routes.

Eu_2O_3 , Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , MgO , $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$ 을 각각 질산에 녹여 제조하였고, 구연산(citric acid anhydrous)을 에틸렌 글라이콜(ethylene glycol)에 1:4(mol)비로 녹여 사용하였다. 각 용액을 조성비에 맞추어 시험관에 분취한 후, 서서히 $135\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 가열하였다. 혼합된 투명한 용액을 $80\text{-}135\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 가열하게 되면, 물이 증발되고 구연산과 에틸렌 글라이콜 사이에 폴리에스테르화 반응을 통해 점도 있는 투명한 갈색 고분자 전구체가 된다. 이 전구체를 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 열 분해 시켜 형광체 분말을 합성하였다.

착체중합법에 의해 제조되는 형광체 분말의 특성을 조사하기 위해서 다음과 같은 분석을 수행하였다. 전구체의 열분해 거동을 조사하기 위하여 TG-DTA (Dupont SD11-2960) Analyzer를 사용하여 공기 분위기에서 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 상온에서 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 가열하면서 관찰하였다. 열처리한 분말의 결정상을 확인하기 위해서 X-선 회절분석기(Rigaku사의 DMAX-33 X-ray diffraction)을 사용하였고, 분말의 입자 크기 및 형상을 확인하기 위해서 주사전자현미경(scanning electron microscopy, JEOL, JSM-840A)을 사용하였다. 형광특성은 형광 분광 광도계(photoluminescence spectroscopy), 147 nm 여기광원을 가진 진공 자외선 형광 분광 광도계(vacuum ultraviolet photoluminescence spectroscopy)을 사용하였고, 음극선발광(cathodoluminescence)은 가속전압이 800 V 이고, 전류가 1.5 mA 하에서 측정하였다.

결과 및 고찰

수용액에 염으로써 녹아있는 혼합된 금속 양이온들은 리간드인 구연산과 안정한 착화합물을 형성한다. 이 착화합물이 포함된 과량의 구연산과 에틸렌 글라이콜의 혼합용액을 $80\text{-}135\text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 서서히 가열하면 물이 증발하는 동안 기포가 발생하여 혼합된 용액이 균일하게 섞이게 되고, 일정한 온도부터는 폴리에스테르화 반응이 일어나면서, 동시에 생성된 분분자가 제거되어 단단한 고분자 착물 전구체가 만들어진다.^{15,20} 이렇게 합성된 고분자 착물 전구체는 고분자 결합 내에 양이온들이 균일하게 분산되게 하여 침전이 일어나지 않도록 하고, 유기불이 겉에 탄 상태에서 여러 양이온이 고분자 내에 결합됨으로써 분리되어있지 않다가 계속적인 가열에 의해 양이온들은 결정을 형성하게 된다. 이와 같이 양이온의 이동성이 적어서 열처리 과정

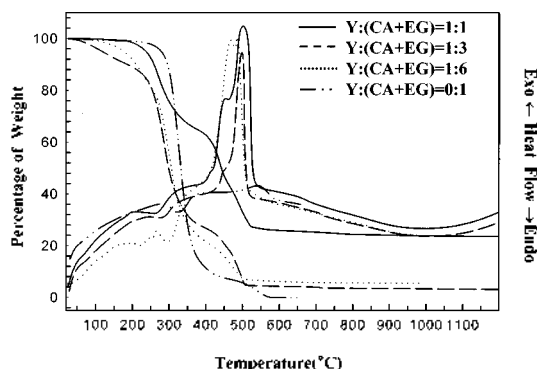


Fig. 2. TG/DTA curve for the preparation of Y_2O_3 .

동안에 균일한 크기의 작은 입자들이 생성된다.

총 금속 이온에 대한 구연산(구연산 : 에틸렌 글라이콜-1:4)의 몰 비에 따른 실험을 1~6(mol)배의 비율로 첨가하여 실험한 결과, 1(mol)배 때에는 흰색 침전물이 생성되었고 3(mol)배 이상에서는 부밍한 갈색 전구체가 관찰되는 것으로 보아, 3배부터는 효과적인 폴리에스테르화 반응이 진행됨을 알 수 있었다. 전구체의 열 분석 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 무게 변화의 곡선(TG)을 보면, 200 °C까지 서서히 무게 감소가 일어나는데 이것은 과량의 물의 증발과 고분자 반응에 따라 생성된 물의 증발에 의한 것으로 추측된다. 250~350 °C 온도에서의 급격한 무게 감소는 고분자 착물 전구체내의 유기물이 분해되면서 일어난다. 시차 열 분석(DTA) 곡선을 보면, 세 개의 발열 피크가 관찰되는데 250 °C 이하에서의 발열피크는 고분자 착물 전구체에 존재하는 질산의 분해에 의한 것으로 보이며, 250~350 °C에서는 전구체 내의 유기물의 분해 때문으로 생각되어진다. 이것은 무게 감소 곡선에서도 확인이 되었다. 450~500 °C에서는 Y_2O_3 의 결정화에 의해 나타나는 것으로 판단되

며, 금속 이온에 대한 구연산의 몰 비가 증가할수록 결정화 온도가 증가되는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 고분자 착물 전구체에 포함된 더 많은 유기물의 분해에 열이 많이 필요할 뿐 아니라, 과량의 구연산을 사용할 경우는 금속이온과 금속이온의 기리가 상대적으로 멀어져 있어서 결정화 형성에 더 높은 온도를 요구하게 되는 것으로 사료된다. 따라서 효과적인 전구체 형성과 적당한 반응온도를 위해 금속이온에 대한 구연산의 몰 비를 3배로 하여 실험하였다.

$Y_{(2-x)y}O_3 : Eu_x, M_3(x=0.06 \text{ mol})$ 에 1족 혹은 2족 원소의 첨가량을 0.005~0.7(mole)로 변화시켜가며 합성한 형광체를 자외선과 진공 자외선 영역의 여기 광원에 따른 발광특성의 변화를 조사하였다. Table 1에 자외선 영역의 여기광원(254 nm)에서의 발광강도를 나타내었다. 리튬, 칼륨과 바륨이 첨가된 경우에는 불수가 증가함에 따라 발광세기가 증가하였고, 칼슘, 나트륨, 마그네슘 그리고 스트론튬이 첨가된 경우에는 불수가 증가함에 따라 발광세기가 감소하였다. 진공 자외선 영역에서의 발광 강도를 Table 2에 나타내었다. 표의 결과에 따르면 1족 원소인 리튬의 경우는 $0.05 \leq x \leq 0.5$, 나트륨의 경우는 $0.2 \leq x \leq 0.4$, 그리고 칼륨의 경우는 $0.2 \leq x \leq 0.3$ 의 범위로 첨가하였을 때 발광 휘도가 증가하였다. 2족 원소인 마그네슘의 경우는 $0.05 \leq x \leq 0.1$, 칼슘의 경우는 $0.05 \leq x \leq 0.3$, 스트론튬의 경우는 $0.05 \leq x \leq 0.1$, 그리고 바륨의 경우는 $0.05 \leq x \leq 0.3$ 의 범위로 첨가하였을 때 발광 휘도가 증가하였다.

그 중 리튬이 0.2 mol 첨가되었을 때의 CL결과를 상용 형광체와 비교하여 보았다. 발광휘도는 상용 형광체보다 약 110% 정도의 높은 발광 세기를 나타내었다. CIE 색좌표를 관찰한 결과, 상용 형광체의 색순도는 $x=0.6502, y=0.3455$ 이며 리튬이 첨가되었을 때 색순도

Table 1. Relative emission intensities of $Y_{(2-x)y}O_3 : Eu_x, M_3 (x=0.06 \text{ mol})$ as a function of the concentration of metal at 254 nm excitation. ① Li ② Na ③ K ④ Mg ⑤ Ca ⑥ Sr ⑦ Ba

Added ion	Li	Na	K	Mg	Ca	Sr	Ba
0	100	100	100	100	100	100	100
0.05	107.94	74.23	79.04	111.20	110.54	96.59	107.10
0.1	94.65	73.30	80.10	100.67	76.53	85.64	106.98
0.2	100.37	84.98	97.97	68.01	101.36	82.80	101.52
0.3	107.75	85.61	103.95	79.74	91.53	71.12	95.38
0.4	122.40	86.03	114.56	81.84	89.24	66.57	104.50
0.5	128.89	90.28	121.02	76.51	90.51	57.04	105.09

Table 2. Relative emission intensities of $Y_{1-x}O_3:Eu, M_y$ ($x=0.06$ mol) as a function of the concentration of metal under vuv (147 nm) excitation. ① Li ② Na ③ K ④ Mg ⑤ Ca ⑥ Sr ⑦ Ba

Added ion	Li	Na	K	Mg	Ca	Sr	Ba
0	100	100	100	100	100	100	100
0.05	115.29	97.86	101.43	102.77	106.06	100.62	108.75
0.1	136.42	105.65	106.58	105.70	118.56	106.41	110.64
0.2	140.75	111.07	112.40	99.85	113.34	98.66	113.42
0.3	140.87	114.87	116.77	98.37	110.40	90.49	110.89
0.4	143.52	112.26	103.77	96.83	102.03	81.76	97.95
0.5	139.96	101.09	98.00	90.31	100.55	76.74	87.30

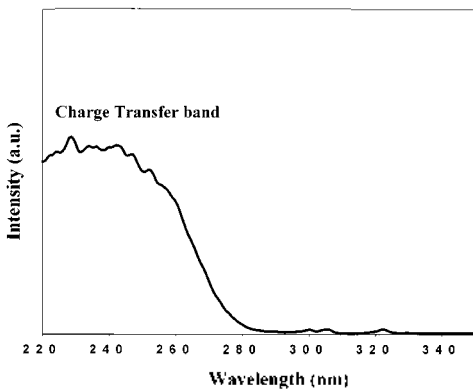
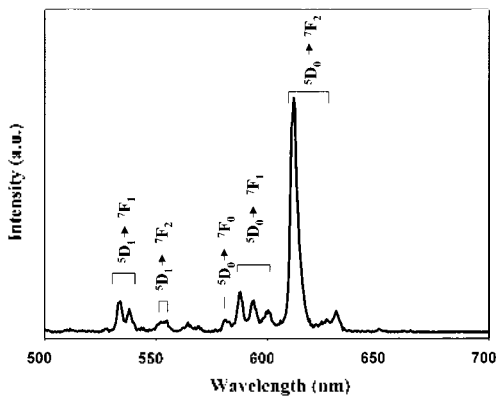


Fig. 3. Excitation and emission spectrum of $Y_{1-x}O_3:Eu, Li_y$ ($x=0.06$ mol, $y=0.2$ mol).

는 $x=0.6534, y=0.3427$ 로 나타났다.

$Y_{1-x}O_3:Eu, M_y$ ($x=0.06$ mol, $y=0.2$ mol)에서의 여기 및 발광 스펙트럼은 모두 동일한 패턴을 나타내었다. 그 중 리튬이 첨가되었을 때의 여기 및 발광 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. 발광 스펙트럼을 보면 합성된 형광체는: $5D_0 \rightarrow 7F_2$ 전이로 인해 나타나는: 612 nm에서 최대 발광 세기를 나타내었다. 1축 혹은 2축의 금속의

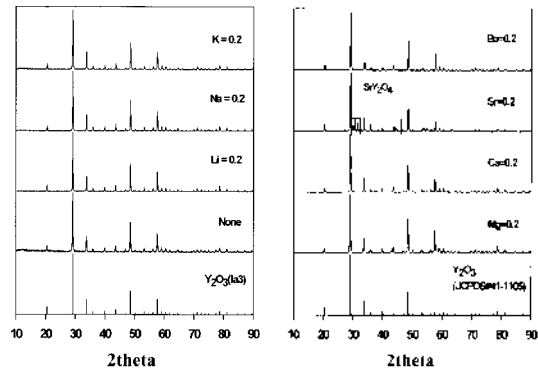


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of $Y_{1-x}O_3:Eu, M_y$ ($x=0.06$ mol, $y=0.2$ mol) at 1100 °C ① none ② Li ③ Na ④ K ⑤ Mg ⑥ Ca ⑦ Sr ⑧ Ba.

몰수가 증가하여도 발광 패턴에 변화를 주지 않았다. 이것은 X-선 회절 패턴 분석 결과에서도 나타났듯이. $Y_2O_3:Eu$ 형광체의 구조적인 변화는 일으키지 않았다는 것을 알 수 있다. 여기 스펙트럼을 보면, 260 nm 이하에서 나타나는 넓은 띠는: Eu^{3+} 의 전하 전이에 의해 에너지를 흡수하여 발광을 하는 것으로 문헌^{21,22}의 여기 스펙트럼과 동일한 특성을 나타내었다.

Fig. 4에 1축 혹은 2축의 원소가 각각 0.2 mol 첨가하여 1100 °C에서 3시간동안 열처리하여 얻은 분말들의 X-선 회절 모양을 나타내었다. 각각의 회절 모양은 모두 Y_2O_3 의 입방체 구조($Im\bar{3}$ 구조)를 나타내고 있다. 이것은 첨가된 이온들이 구조에 영향을 주지 않고, 발광 특성만 향상시킴을 알 수 있다. 또한 스트론튬을 첨가한 경우는 SrY_2O_6 의 또 다른 상이 생성되어 발광강도가 감소되었다. 반쪽의 크기와 입자 크기와의 관계를 scherrer식에²³ 의해 알아보았다. 1축 혹은 2축 원소의 첨가에 따른 반쪽의 변화를 보면 리튬·나트륨·스트론튬·칼륨·칼슘·마그네슘·무첨가 순으로 리튬이

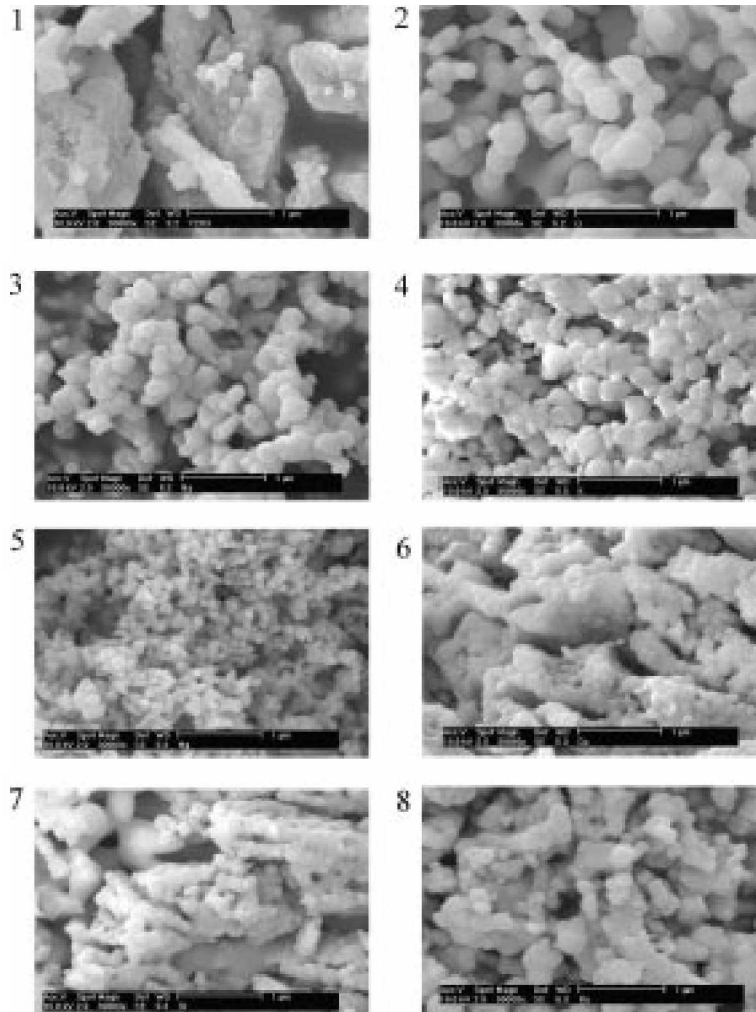


Fig. 5. SEM photographs of $Y_{12-x}M_yO_3:Eu, M_3$ ($x=0.06$ mol, $y=0.2$ mol) at 1100°C (① none (②) Li (③) Na (④) K (⑤) Mg (⑥) Ca (⑦) Sr (⑧) Ba.

첨가되었을 때 입자의 크기가 가장 크게 나타남을 알 수 있다.

착체중합법에 의해 제조된 고분자 전구체를 1100°C 에서 열처리한 분말에 대해 주사전자현미경으로 관찰된 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 일차로 형성된 작은 입자들이 2차로 성장하여 큰 덩어리를 이루고 있으며, 그 덩어리들의 표면은 내재로 구형의 모양을 하고 있어서 발광 휘도의 개선에 영향을 미칠 수 있을 것으로 생각된다. 어떠한 이온도 첨가되지 않은 Y_2O_3 에 비해 1족 혹은 2족 이온을 첨가함으로써 입자들의 응집이 적어졌음을 관찰할 수 있었다. 첨가하지 않은 Y_2O_3 의 일차 입자크기는 $100\sim 170$ nm 정도이고, 리튬이 첨가된 것

은 $300\sim 500$ nm 정도이고, 나트륨이나 칼륨이 첨가된 것은 $230\sim 300$ nm 정도이고, 마그네슘이 첨가된 것은 $130\sim 170$ nm 정도이고, 그리고 칼슘, 스트론튬 그리고 바륨이 첨가된 것은 $60\sim 100$ nm 정도였다. 금속이온을 첨가한 경우가 더 균일한 입자분포를 갖으며, 특히 리튬첨가의 경우에는 입자가 크게 성장하였으며, 칼슘, 스트론튬 그리고 바륨이 첨가된 경우에는 입자의 성장이 억제되었다. 이러한 현상은 각 금속이온들을 첨가할 경우 전구체의 열분해 과정에서 첨가된 금속의 탄산염이 형성되어 이것이 용제로 작용하여 입자 성장에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 따라서 녹는점이 낮은 탄산염이 형성되는 1족 이온이 첨가되면 입자의 성장에 크게

영향을 미치며, 2족 이온이 첨가되면 높은 녹는점을 갖거나 탄산염의 분해온도가 높아서 입자성장에 영향을 미치지 않거나 입자의 성장을 방해한 것으로 판단된다. 특히 탄산리튬이 형성될 경우가 그 영향이 뚜렷이 나타나는데, 100 nm 정도의 입자가 300 nm까지 커진 것을 관찰할 수 있었다.

발광휘도는 리튬, 칼슘, 마그네슘, 나트륨, 마그네슘, 무첨가 스트론튬 순으로 크기가 나타났다. 이는 앞서 설명한 것과 같이 무첨가 $Y_2O_3:Eu$ 의 발광세기가 작은 것은 착체중합법으로 제조된 형광체가 100 nm 정도로 입자 크기가 매우 작기 때문이며, 1족 혹은 2족 이온이 첨가되면, 표면결함을 감소시키고 입자 성장에도 도움을 줌으로써 형광체의 휘도를 증가시킨다고 생각된다.

결 론

금속 이온들이 전구체 내에 고르게 분포됨으로써 낮은 온도에서도 합성이 가능하고, 입자 크기가 작으며, 균일한 입자를 얻을 수 있는 착체중합법을 이용하여 $Y_2O_3:Eu$ 형광체를 제조하였으며, 1족 혹은 2족 이온을 첨가하여 형광체 분말의 입자성장과 발광특성에 관련된 영향을 조사하였다.

1족 혹은 2족 이온이 첨가된 형광체는 Y_2O_3 와 같은 입방체 구조를 가지며, 여기 빛 발광 패턴도 동일한 경향을 나타내었다. 즉 구조적 변화는 일으키지 않았음을 알 수 있었다. 어떠한 이온도 첨가되지 않은 Y_2O_3 에 비해 1족 혹은 2족 이온을 첨가함으로써 입자의 응집이 적었고 성장된 입자들은 구형을 이루었다. 또한 1족의 이온들을 첨가하였을 때가 2족 이온들을 첨가하였을 때보다 입자가 더 크게 성장하였으며, 형광특성도 더 좋게 나타났다. 특히, 1족의 이온들 중에서 리튬이온을 첨가했을 때에 입자크기가 300~500 nm로 입자성장이 가장 뚜렷하게 나타났으며, 가장 큰 발광세기의 향상을 나타내었다.

착체 중합법을 이용하여 $Y_2O_3:Eu$ 형광체를 제조할 때 리튬 이온을 첨가하여 합성한 분말들은 PI과 CI 측 정결과에 의하면 평균 표시 소자용 적색 형광체로 사용이 가능할 것으로 보인다.

인 용 문 헌

1. R. O. Petersen *Proc. IDW'96* **1996**, 2, 17.

2. Vecht, A.; Jing, X.; Gibbons, C.; Ireland, T.; Davies, D.; Marsh, P.; Newport, A. *SID Tech. Dig.* **1998**, 29, 1043.

3. Jiang, Y. D.; Wang, Z. L.; Zhang, F.; Paris, H. G.; Summers, C. J. *J Mater. Res.* **1998**, 13, 2950.

4. Pauling, L. *Z. Krist.* **1930**, 75, 128.

5. Wyckoff, R. W. G. *Crystal Structures*; Interscience Publishers Inc.: New York, 1965.

6. Mandel, M. *Appl. Phys. Letters*. **1963**, 2, 197.

7. Toma, S. Z.; Palumbo, D. T. *J. Electrochem. Soc.* **1968**, 115, 64C.

8. Blasse, G.; Bril, A. *Philips Tech. Rev.* **1970**, 31, 304.

9. Weber, M. J. *Phys. Rev.* **1968**, 171, 283.

10. Andres, R. P.; Averbach, R. S.; Brown, W. L.; Brus, L. E.; Goddard, A. W.; Kaldor, A.; Louie, S. G.; Moscovits, M.; Peercy, P. S.; Riley, S. J.; Siegel, R. W.; Spaepen, F.; Wang, Y. *J. Mater. Res.* **1989**, 4, 704.

11. *Nanophase Materials: Synthesis-properties-Applications*; Hadjipanayis, G. C., Siegel, R. W., Eds.; NATO ASI Series E, 1993, vol. 260.

12. Li, Z.; Hahn, H.; Siegel, R. W. *Mater. Lett.* **1988**, 6, 342.

13. Gleiter, H. *Prog. Mater. Sci.* **1989**, 33, 223.

14. Hase, T.; Kano, T.; Nakazawa, E.; Yamamoto, H. *Adv. Electron. Electron Phys.* **1990**, 271.

15. Pechini, M. P. *Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor*. U.S. Pat. No. 3330697, 1967.

16. Eror, N. G.; Anderson, H. U. *Polymeric Precursor Synthesis of Ceramic Materials*; Brinker, C. J., Clark, D. E., Ulrich, D. R., Eds.; Materials Research Society: Pittsburgh, PA, 1986; p 571.

17. Morgan, P. E. D.; Bump, H. A.; Pugar, F. A.; Ratto, J. *J. Oxy-Alkoxy Polymer Networks*; Hench, L. L., Ulrich, D. R., Eds.; Wiley Interscience: New York, 1986; p 327.

18. Anderson, H. U.; Pennell, M. J.; Guha, J. P. *Polymeric Synthesis of Lead Magnesium Niobate Powders*; Messing, G. I., Mazdiyasi, K. S., McCauley, J. W., Habber, R. A., Eds.; American Ceramic Society: Westerville, OH, 1987; p 91.

19. Lessing, P. A. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1989**, 68(5), 1002.

20. Kakihana, M. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1996**, 6, 7.

21. Chang, N. C. *Appl. Phys.* **1963**, 34(12), 3500.

22. Wickersheim, K. A.; Leferer, R. A. *J. Electrochem. Soc.* **1964**, 111(1), 47.

23. Cullity, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd edn.; Addison-Wesley: Reading, MA, 1978; p 96.