

Variation of Photoluminescence in Zirconia Gel by Pyrolysis

Kyusuk Han and Taegyung Ko[†]

Division of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received January 18, 2008; Accepted February 18, 2008)

지르코니아 겔에서 열처리에 따른 광발광의 변화

한규석 · 고태경[†]

인하대학교 신소재공학부

(2008년 1월 18일 접수; 2008년 2월 18일 승인)

ABSTRACT

In this study, we prepared zirconia gel by the sol-gel method and investigated its photoluminescence properties by varying pyrolysis temperature. The addition of acetic acid into a Zr-alkoxide solution resulted in forming the bidentate ligands with Zr ions and producing a stable gel. At the pyrolysis temperature of 350°C, the zirconia nanocrystals with tetragonal structure gradually appeared in the gel. The PL intensity of the zirconia gel increased with increasing the pyrolysis temperature up to 350°C, but decreased above the temperature. Concurrently, its PL peak wavelength continuously shifted from ~440 nm to ~550 nm with the temperature. The PL characteristics of the zirconia gels were closely associated with decomposition of residual organic groups, the formation of the zirconia nanocrystals, and the tetragonal to monoclinic phase transformation.

Key words : ZrO₂, Photoluminescence, Sol-gel, Nanopowder

1. 서 론

밴드갭(≥ 5.0 eV)이 넓은 지르코니아 산화물(ZrO₂)은 우수한 전기적, 광학적 특성으로 반도체 기판, 고온 연료전지, 산소센서 등에 광범위하게 쓰인다.¹⁻³⁾ 여러 방면에서 지르코니아의 응용성은 전기적 중성을 유지하기 위해 생겨나는 산소 결함^{4,5)}에서 유래한다. 지르코니아는 이 결합내 구속 전자가 광발광(Photoluminescence: PL)⁶⁾이나 열발광(Thermoluminescence: TL)⁷⁾하는 재료로도 알려져 있다. 특히, PL 현상은 물질이 외부에서 가해진 높은 광자 에너지(전자선, 자외선, 진공자외선)를 흡수하여 가시광선으로 재방출하는 것이다. 따라서 지르코니아의 결함에서 전자구속 준위는 광발광의 세기와 파장을 변조(tune)하는데 있어 매우 효율적인 수단이 된다. 순수한 지르코니아는 자외선을 조사하면 ~550 nm를 중심으로 한 넓은 파장 영역에서 연두색의 빛을 발광한다.⁸⁾ Sm, Tb, Er 등의 희토류 원소,⁹⁾ Y 등의 전이금속 첨가^{10,11)}는 이러한 스펙트럼을 특정 파장에서 예리하고 강한 발광피크로 바꾼다.

도핑하지 않은 지르코니아의 PL 특성은 산소 빈자리에 기인한 F-center^{12,13)}와 격자간(interstitial) 불순물인 탄소, Ti⁸⁾ 등의 농도에 함께 영향을 받는다. 이러한 결함들은

제조 방법에 따라 달라지며 각기 다른 발광원으로 지르코니아의 PL 특성에 기여한다. Lin 등은¹⁴⁾ Pechini 법으로 합성한 지르코니아에서 열처리에 따른 상전이와 PL 특성을 보고하였다. 이 경우 저온 안정화 정방정상과 단사정에서 나타나는 우수한 PL 특성은 각각 격자간 탄소 불순물과 산소 빈자리에 잡힌 전자 때문이라고 하였다. 특히, 탄소 불순물과 연관한 격자간 결합은 비정질 SiO₂에서도 밴드갭과 전자구속 준위를 변화시켜 다양한 PL 현상을 유발하는 활성제로 알려져 있다.^{15,16)} 따라서, 순수한 지르코니아를 효율적인 광발광 모체로 응용하기 위해서는 제조 방법에 따른 결함과 발광특성의 상관성을 이해해야 한다.

제조에서 졸겔법은 원자 수준에서 원하는 조성을 정밀하게 제어할 수 있어 나노 분체를 제조하는 데 많이 쓰인다. 졸겔법에서 최초의 콜로이드 졸 상태는 가수분해와 중축합 반응을 거치면서 망목구조를 생성하고, 숙성으로 수분이 줄어들면서 고체상태의 겔로 변화한다. 고온의 열처리로 비정질 겔이 산화물로 전이하는 동안 금속원자와 서로 연결한 유기물 그룹, OH⁻ 기들은 분해하고 최종적으로 산소-금속 연결만이 남게 된다. 최근 보고에 따르면,¹⁷⁾ 규산염(silicate) 겔을 열처리하면 발광원이 변화하면서 광발광이 생겨나고, 발광피크는 점차 장파장으로 전이한다. 이 결과는 겔에서 유기물 그룹의 분해와 PL 특성이 밀접히 관련하고 있음을 보여준다. 본 연구의 목적은 알콕사

[†]Corresponding author : Taegyung Ko

E-mail : tgko@inha.ac.kr

Tel : +82-32-860-7526 Fax : +82-32-862-5546

이드를 전구체로 하여 졸겔법으로 제조한 지르코니아 겔을 열처리할 때 온도에 따라 생겨나는 구조변화와 PL 특성 사이의 연관성을 조사하는데 있다.

2. 실험 방법

졸겔법으로 지르코니아 나노분체를 합성하였다. 전구체로써 Zr-butoxide (80%, Aldrich), 용매로써 1-butanol (Aldrich)을 사용하였다. 먼저, 질소 분위기에서 Zr-butoxide를 1-butanol에 0.05 M 농도가 되도록 희석한 후 자석 교반기로 15분간 저어주었다. 동시에 CH₃COOH (99.5%, Aldrich), 1-butanol, H₂O를 각각 몰비 1:2:2로 혼합하여 가수분해 용액을 제조한 다음 15분간 공기 중에서 교반하였다. 제조한 두 용액은 대기 중에서 혼합하였고, 중축합 반응을 충분히 유도하기 위하여 2시간 동안 상온에서 교반하였다. 이렇게 제조한 지르코니아 졸용액은 노란색의 빛을 띤 투명한 액체였고, 6개월 이상 안정하였다. 겔을 얻기 위해 상기 졸용액을 120°C 건조오븐에서 24시간 동안 건조하였다. 건조한 겔은 마노유발에서 고르게 분쇄한 다음 온도범위 200~650°C에서 30분간 전기로에서 열처리하였다. 열처리 온도에 따른 지르코니아 겔의 결정화 거동은 XRD (Rigaku, DMAX-2500)로 조사하였다. 열분석은 DTA/TG (TA Instrument, SDT-2960)를 사용하여 대기 중에서 분당 10°C의 승온 속도로 상온 ~1000°C 온도 범위에서 하였다. 각 열처리 온도에서 유기물의 분해에 따른 진동특성 변화는 FT-IR (Bio-Rad, FT-135)로 관찰하였다. FT-IR 측정을 위해 모든 시편은 마노 유발에서 KBr과 100:1의 비율로 균일하게 혼합하여 직경 10 mm의 투명한 디스크형으로 만들었고, 각 스펙트럼은 400~4000 cm⁻¹의 영역에서 투과 방식으로 얻었다. 각 시편의 미세구조는 가속전압 200 kV에서 TEM (Philips, CM-200)으로 관찰하였다. PL 특성은 He-Cd laser (λ=325 nm)를 광원으로 하는 laser photoluminescence spectrometer (Spex사, 1403)에서 슬릿의 크기 1 μm 이하, 노출시간 40 ms의 조건으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 열처리 온도에 따른 지르코니아 겔의 X선 회절패턴을 나타낸다. 지르코니아 겔은 350°C까지 비정질이었고, 400°C에서 정방정상에 해당하는 회절선을 보이기 시작하였다. 회절각 2θ=30° 부근에서 회절선의 배경선(background)이 넓은 것으로 미루어 볼 때 400°C에서 열처리 한 겔의 결정화도는 그리 높지 않다. 결정화는 열처리 온도가 증가하면서 점점 잘 일어났고, 450°C에서는 정방정상(t)에 해당하는 회절선이 뚜렷하게 나타났다. 정방정상 구조는 이후 600°C까지 유지하였고, 650°C에서 단

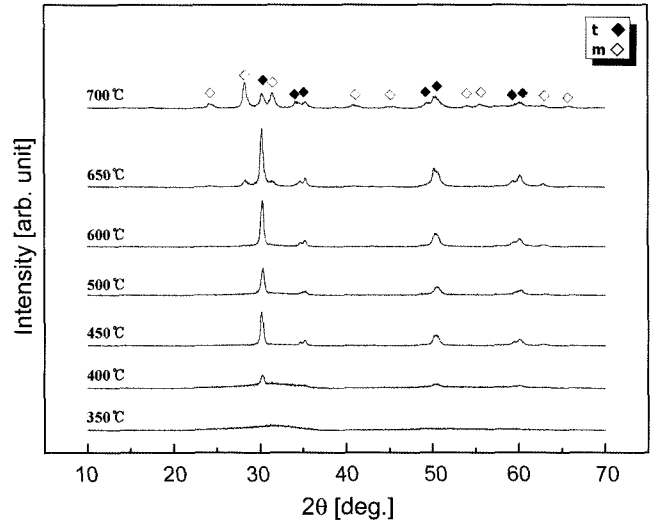


Fig. 1. XRD patterns of the zirconia gels pyrolyzed at various temperatures.

사정상(m)으로 상전이가 일어났다. 기존 연구에서 Zr-부톡사이드를 전구체로 하여 졸겔법으로 제조한 지르코니아 분체는 350~450°C에서 결정화한다고 알려져 있다.¹⁸⁾ 열처리하면 지르코니아 겔은 ~300°C까지 밝은 노란색에서, ~450°C에서 짙은 고동색으로, ~500°C에서 검은색이었고, 600°C에서 다시 흰색으로 돌아갔다. 이러한 색깔 변화는 재료에 남은 유기물의 탄소화(carbonization)에서 비롯한다.

열분석은 유기물 분해온도, 결정화, 상전이 온도에 관한 자료를 제공한다. Fig. 2는 지르코니아 겔을 열분석한 결과를 보여준다. 온도 ~400°C 이하에서 나타나는 발열 피크들은 겔에 남아있는 수분과 출발물질로 사용한 알콕시 작용기의 분해로 생겨난 것이다. 이에 해당하는 열중량 감소는 43.4%이다. 그리고 450°C에 나타나는 발열 피크는 정방정상으로의 전이에 해당하며 X선 회절분석 결과와 일치한다. 상기 결과는 400°C 이상의 온도에서 열처

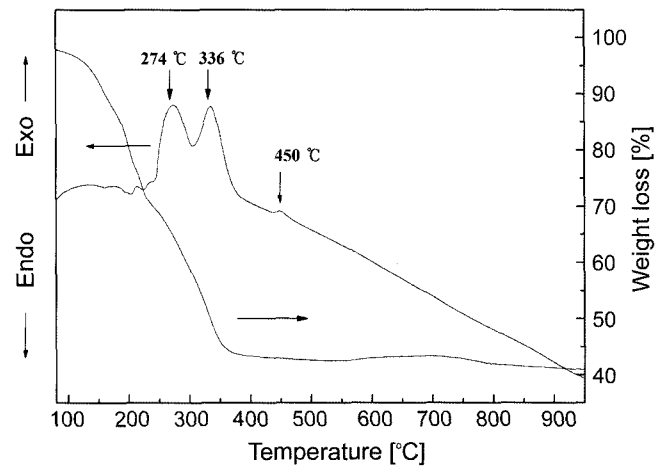


Fig. 2. DTA and TG analysis of the as-dried zirconia gel.

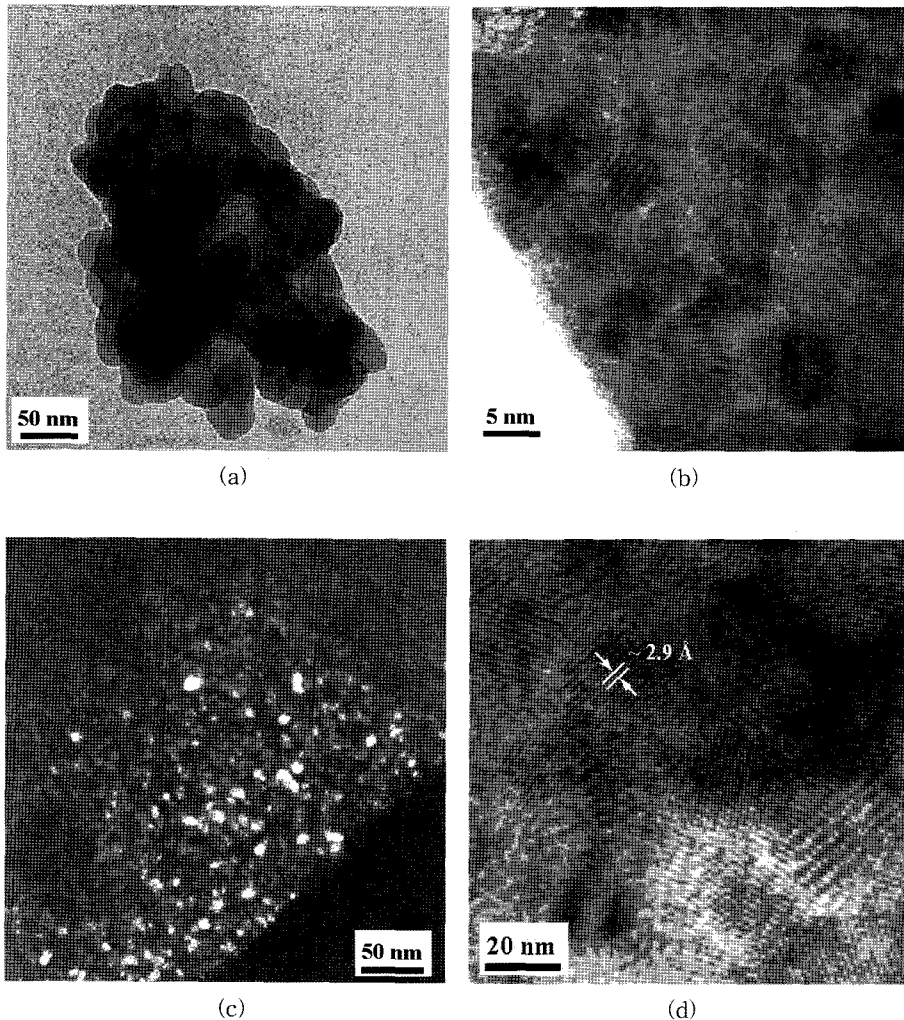


Fig. 3. TEM images of the zirconia gels pyrolyzed at (a) 300°C, (b) 350°C (bright field), (c) 400°C (dark field), and (d) 450°C (high resolution), respectively.

리 하면 지르코니아 겔에 남은 대부분의 유기물이 분해하는 것을 뜻한다. 열분석 결과에서 450°C 이후 뚜렷한 발열피크가 나오지 않았지만, 600~800°C에서 단사정상으로 전이가 일어나고 산소 결합의 감소에 따른 열증량의 증가가 조금 생겼다.

Fig. 3(a)~(d)은 열처리 온도에 따른 지르코니아 겔의 미세구조를 TEM으로 관찰한 결과를 나타낸다. 온도 ~300°C 까지 겔은 응집한 상태로 비정질상이었다. 하지만, 온도 350°C로 열처리 할 경우 5 nm 크기의 나노 결정들이 비정질 겔 내에 조금씩 나타나기 시작하였다. 열처리 온도가 올라가면 이러한 나노 결정들의 크기와 분율은 점점 증가하였다. Fig. 3(c)는 400°C에서 열처리한 지르코니아 겔의 암시야상 이미지를 나타낸다. 암시야상은 지르코니아의 101 회절범을 이용하여 관찰하였다. 겔 내의 거의 모든 부분에서 ~10 nm 크기의 나노 결정들이 밝게 나타나는 것을 볼 수 있다. 열처리 온도 450°C에서 나노 결정은 격자간격(~2.9 Å)이 정방정상 (101)의 면간거리에 해

당하고, 입도는 ~20 nm이었다.

열처리 온도에 따른 지르코니아 겔의 적외선 분광분석 (IR) 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 각 스펙트럼에는 1600~1200 cm^{-1} 에서 아세테이트 작용기에 기인한 -COO 진동과 1000~400 cm^{-1} 영역의 Zr-O, Zr-O-Zr의 대칭, 비대칭 신축진동에 따른 특성피크가 나온다. 1028 cm^{-1} 과 1050 cm^{-1} 피크는 알콕시기인 C-O의 대칭, 비대칭 신축진동에서 생겨나고, 952 cm^{-1} 의 피크는 C-C 신축진동에서 나오고 1341 cm^{-1} 은 CH_3 굽힘진동에 해당한다. -COO기의 대칭, 비대칭 신축진동에 해당하는 두 피크(1448 cm^{-1} , 1570 cm^{-1})의 진동수 차이가 122 cm^{-1} 인 것은 - CH_3COO 기가 이중 가지 (bidentate) 리간드의 형태로 Zr에 킬레이팅하는 것을 나타낸다.¹⁹⁾ 열처리 온도가 증가하면 이러한 특성 피크의 강도는 현저하게 감소하였다. 350°C 이상에서 -COO 진동을 제외한 대부분의 유기물 진동피크들은 완전히 사라졌다. 그리고 450°C에서 Zr-O-Zr 진동피크는 매우 넓어졌고, Zr-O 피크는 460 cm^{-1} 에서 다시 예리하게 나타났다. 후자

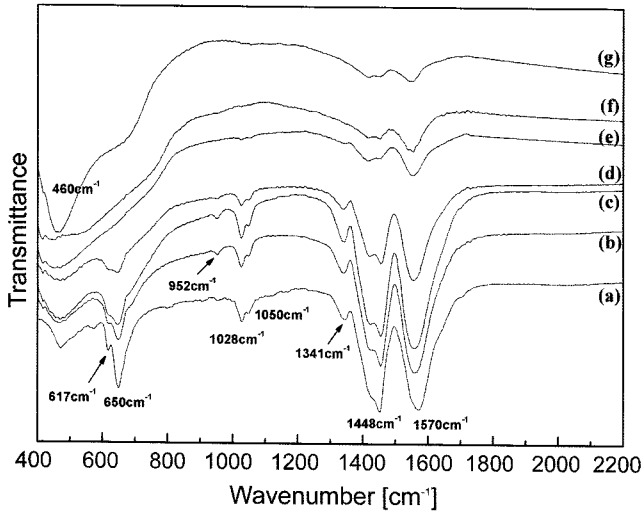


Fig. 4. IR spectra of the zirconia gels (a) as-dried and pyrolyzed at (b) 200°C, (c) 250°C, (d) 300°C, (e) 350°C, (f) 400°C, and (g) 450°C.

에서는 정방정상이 나오면서 피크의 강도가 증가한다고 알려져 있다.²⁰⁾ 상기한 결과는 지르코니아 겔에 잔존하는 유기물은 대부분 350°C에서 분해하고, CH₃, C-O와 C-C 결합이 끊어지는 것과 관련이 있다. 하지만, -COO 진동 피크는 정방정상이 생겨난 450°C까지 어느 정도 남아있었다.

Fig. 5는 지르코니아 겔에서 유기물 분해가 광발광 특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 측정된 발광 스펙트럼을 나타낸다. 건조한 시편은 청색 발광영역인 ~440 nm에 피크를 둔 폭 넓은 밴드의 발광 스펙트럼을 나타냈다. 비정질 겔에 존재하는 표면결합과 원자들의 불규칙한 배열은

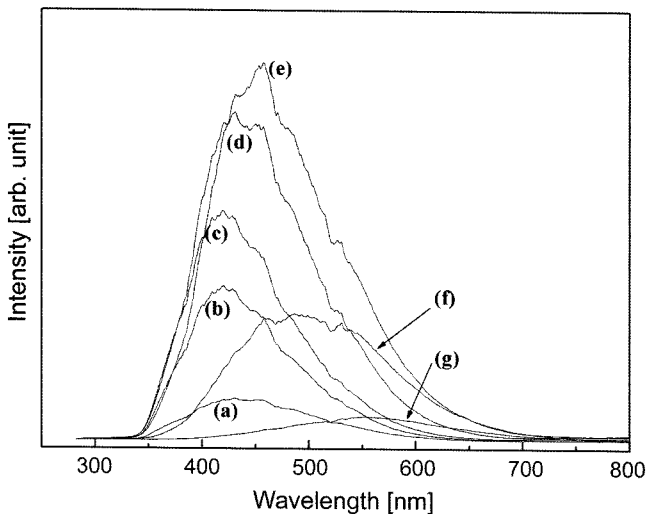


Fig. 5. Photoluminescence spectra of the zirconia gels (a) as-dried and pyrolyzed at (b) 200°C, (c) 250°C, (d) 300°C, (e) 350°C, (f) 400°C, and (g) 450°C.

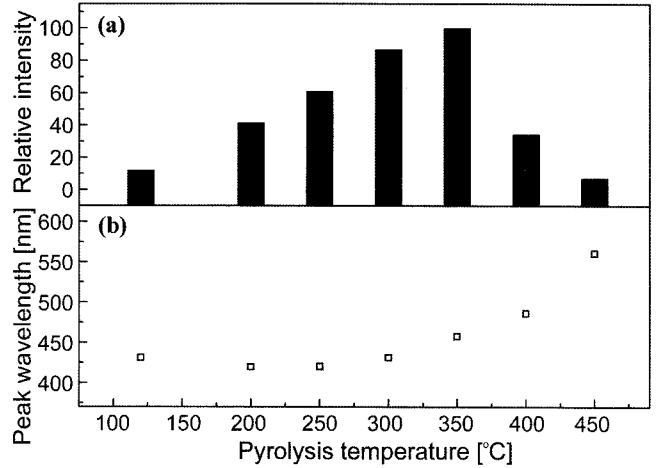


Fig. 6. Variation of relative PL intensity (a) and the peak wavelength (b) of the zirconia gels as a function of the pyrolysis temperature.

격자의 열진동을 높여 발광 스펙트럼을 넓게 한다.¹⁰⁾ 열처리 온도를 350°C까지 증가하면 발광강도는 크게 증가하였고, 피크 중심은 장파장 영역으로 조금씩 이동하였다. 하지만 350°C 이상에서 발광강도는 급격히 감소하였고, 450°C 시편의 발광강도는 건조한 시편의 것과 거의 유사하였다. Fig. 6은 열처리 온도에 따른 발광 강도와 피크 중심의 변화를 보여준다. 열처리 온도를 달리하여 열처리하면 발광강도는 350°C에 이르러서 최대 9.5배까지 증가하였고, 피크 중심은 ~560 nm까지 연속하여 적색이동하였다. 하지

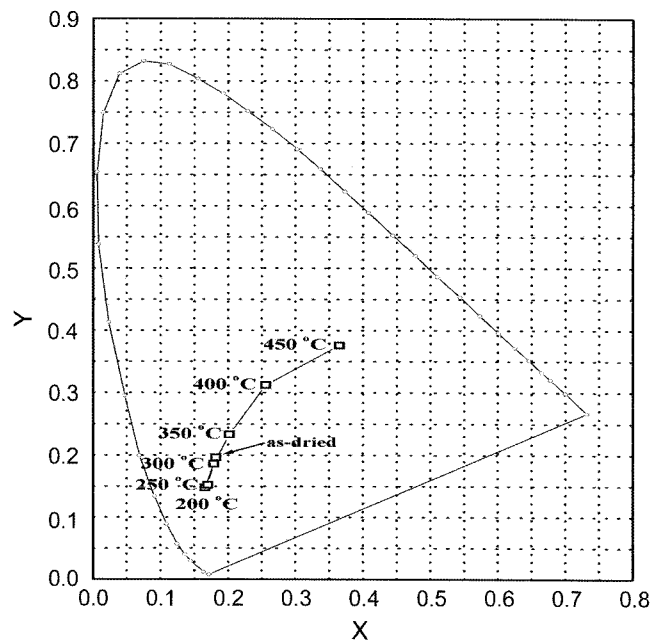


Fig. 7. CIE chromaticity diagram showing the variation of PL color in the zirconia gels as a function of the pyrolysis temperature.

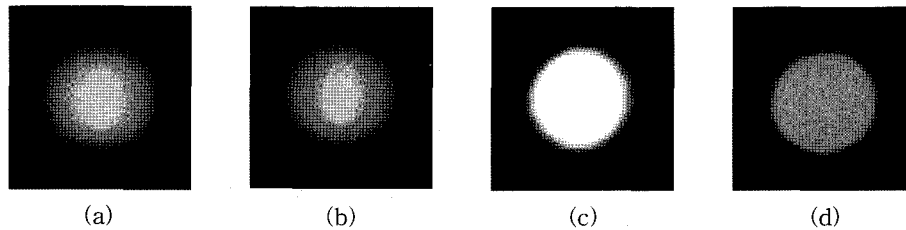


Fig. 8. The actual emitting photographs of the zirconia gels pyrolyzed at (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C, and (d) 450°C, when irradiated with a He-Cd laser.

만, 정방정상과 단사정상이 혼재하는 650°C 이상에서 열처리한 겔은 발광강도가 크게 감소하였다.

본 연구에서 발광스펙트럼은 반가폭이 넓어 광발광 인자가 격자의 열진동에 영향을 크게 받고 있는 것으로 보인다. 지르코니아의 광발광은 산소 빈자리^{13,21}나 탄소와 산소 사이의 깨진 결합에 잡힌 홀 전자가 일으키는 내인적인 발광¹⁴ 뿐만 아니라 표면 결합에서 생기는 외인적인 발광¹⁰이 혼합한 것으로 볼 수 있다. 하지만 발광스펙트럼을 상기한 발광인자에 해당하는 구성 피크로 분리하는 것은 가능하지 않았다. 이 문제는 앞으로 연구가 필요한 주제이다. 관찰한 발광 스펙트럼의 파장과 강도에서 변화는 열처리에서 생겨나는 겔에 잔존하는 유기물의 분해와 결정화나 상전이에서 생겨나는 산소결합이나 나노 결정들의 생성과 관련한다. 유기물의 분해는 주로 발광 파장에 영향을 미치는 반면,²² 발광강도는 지르코니아 정방정상의 나노 결정들의 생성에 따른 격자결합^{4,12,14} 때문이라고 알려져 있다. 유사하게 규산염 겔을 열처리할 경우 CH₃기가 분해하면서 발광 스펙트럼은 장파장 영역으로 이동한다.¹⁷ 본 연구에서 관찰한 중심 발광 피크의 이동은 유기물 분해와 관련이 있다. 하지만 겔에서 유기물 분해가 결정화와 겹쳐 일어나므로 열처리에서 관찰한 발광강도의 원인을 밝히는 것은 쉽지 않다. 겔이 결정화하면 발광강도가 높아진다. 이와 더불어 열처리에서 겔은 유기물 분해 때문에 색깔을 띤다. 시편 착색은 광발광을 흡수하므로 강도가 크게 감소할 수 있다. 지르코니아 겔에서 정방정상이 우세해지는 450°C에서 발광강도의 감소는 이러한 시편 착색의 영향이 매우 컸던 것으로 보인다. 다른 한편으로 DTA 결과에 따르면 600°C 이상에서 지르코니아는 단사정상에서 산소의 함유량이 증가한다. 이 사실은 단사정상에 비하여 정방정상에서 산소결합의 농도가 높고 이러한 원인으로 낮은 온도에서 열처리한 시료에서 상대적으로 발광 강도가 높은 것을 나타낸다. 그러나 정방정상에서 단사정상으로 상전이하면 산소결합이 줄어들면서 광발광을 억제하는 비발광 중심(non-radiative center)으로 작용하는 새로운 격자결합이 생겨난다.¹⁴ 정방정상에서 단사정상 상전이가 크게 일어나는 650°C 이상 열처리에서 비발광 중심이 생겨나면서 발광강도가 현저하게 감소한 것으로 보인다.

열처리 온도 변화에 따른 발광색의 이동경로를 Fig. 7의 CIE 좌표계에 나타내었다. 열처리 온도 증가에 따라 지르코니아 겔의 좌표는 $x=0.16, y=0.15$ 에서 $x=0.36, y=0.38$ 까지 계속 이동하였다. 이에 따라 발광색은 청색에서 점차 백색으로 변화하였다. Fig. 8은 여기파장 325 nm He-Cd 레이저로 조사할 때 실제 발광하는 이미지로, 열처리 온도 변화에 따른 지르코니아 겔의 발광색 변화를 명확히 확인할 수 있다. 특히, 400°C와 450°C에서 열처리한 지르코니아 겔의 발광색은 상용 4800 K 형광체 (변개표, FL40SW /37)와 거의 유사하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 열처리가 지르코니아 겔의 광발광 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 열처리 온도를 350°C로 증가하면 지르코니아 겔에는 정방정상의 나노 결정들이 생겨나기 시작하고, 650°C 이상에서 단사정상으로 상전이가 일어났다. 이와 동시에 잔존 유기물은 연속적으로 분해하면서 지르코니아 겔의 발광 스펙트럼은 장파장으로 이동하였다. 발광강도는 350°C에서 열처리한 지르코니아에서 가장 높았고, 이는 정방정상의 나노결정 생성과 관계하는 산소결합과 관련이 있다고 본다. 하지만, 유기물 분해에 따른 시편의 착색은 450°C에서 지르코니아의 광발광 특성에 미치는 이러한 산소결합의 영향을 감소시키면서 오히려 발광강도를 낮추었다. 그리고, 단사정상과 정방정상이 혼재하는 열처리 온도 영역에서 상전이에 따른 추가적인 결합발생은 지르코니아의 광발광을 억제하였다. 본 연구에서 지르코니아 겔은 자외선에 의해 광발광을 유발하는 재료이며, 광발광 강도는 결정상 상태에 매우 민감하였다. 그리고 열처리 온도에 따른 지르코니아 겔의 발광색 변화는 광전재료로써 새로운 응용 가능성을 제시한다.

Acknowledgment

이 논문은 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구로(과제번호: R05-2003-000-11285-0) 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. P. Chang and Y. S. Lin, "Dielectric Property and Conduction Mechanism of Ultrathin Zirconium Oxide Films," *Appl. Phys. Lett.*, **79** [22] 3666-68 (2001).
2. M. Benammar and W. C. Maskell, "Theory and Simulation of a Miniature Zirconia Sensor for Control of the Air-to-Fuel Ratio in Combustion Systems," *IEEE Sensors Journal*, **1** [4] 283-87 (2001).
3. G. L. Tan and X. J. Wu, "Electrical Conductivity of a ZrO_2 Thin Film as an Oxygen Sensor," *Thin Solid Films*, **330** 59-61 (1998).
4. S. Jana and P. K. Biswas, "Characterization of Oxygen Deficiency and Trivalent Zirconium in Sol-Gel Derived Zirconia Films," *Mater. Lett.*, **30** 53-8 (1997).
5. J. Shinar, D. S. Tannhauser, and B. L. Silver, "ESR Study of Color Centers in Yttria Stabilized Zirconia," *Solid State Comm.*, **56** [2] 221-23 (1985).
6. S. E. Paje and J. Llopis, "Photoluminescence Spectra of Yttria Stabilized Zirconia. Temperature Dependence," *Appl. Phys. A-Mater.*, **57** [3] 225-28 (1993).
7. E. D. R. Cruz, L. A. D. Torres, P. Salas, D. Mendoza, J. M. Hernandez, and V. M. Castano, "Luminescence and Thermoluminescence Induced by Gamma and UV- Irradiation in Pure and Rare Earth Doped Zirconium Oxide," *Optical Materials*, **19** 195-99 (2002).
8. I. M. Asher, B. Papanicolaou, and E. Anastassakis, "Laser Excited Luminescence Spectra of Zirconia," *J. Phys. Chem. Solids*, **37** [2] 221-25 (1976).
9. R. Reisfeld, M. Zelner, and A. Patra, "Fluorescence Study of Zirconia Films Doped by Eu^{3+} , Tb^{3+} and Sm^{3+} and their Comparison with Silica Films," *J. Alloys Compd.*, **300-301** 147-51 (2002).
10. M. Pan, J. R. Liu, P. Yang, M. K. Lu, and D. Xu, "Strong Luminescence of Pure and Yttria Doped Zirconia Xerogels," *J. Mater. Sci. Lett.*, **20** 1565-67 (2001).
11. G. Feng, F. Shu, M. Wang, K. Lu, G. J. Zhou, S. W. Liu, D. Xu, and D. R. Yuan, "Effect of Dy^{3+} Doping and Calcination on the Luminescence of ZrO_2 Nanoparticles," *Chem. Phys. Lett.*, **380** 185-9 (2003).
12. S. Fabris, A. T. Paxton, and M. W. Finnis, "A Stabilization Mechanism of Zirconia Based on Oxygen Vacancies Only," *Acta Mater.*, **50** 5171-78 (2002).
13. K. Smits, L. Grigorjeva, W. Lojkowski, and J. D. Fidelus, "Luminescence of Oxygen Related Defects in Zirconia Nanocrystals," *Phys. Stat. Sol. (c)*, **4** [3] 770-73 (2007).
14. C. Lin, C. Zhang, and J. Lin, "Phase Transformation and Photoluminescence Properties of Nanocrystalline ZrO_2 Powders Prepared via the Pechini-Type Sol-Gel Process," *J. Phys. Chem. C*, **111** [8] 3300-07 (2007).
15. Qi Zhang, S. C. Bayliss, and W. Frentrup, "The Stable Blue and Unstable UV Photoluminescence from Carbon Nanoclusters Embedded in SiO_2 Matrices," *Solid State Comm.*, **99** [12] 883-86 (1996).
16. T. Hayakawa, A. Hiramitsu, and M. Nogami, "White Light Emission from Radical Carbonyl-Terminations in Al_2O_3 - SiO_2 Porous Glasses with High Luminescence Quantum Efficiencies," *Appl. Phys. Lett.*, **82** [18] 2975-77 (2003).
17. J. Liu and K. Baerner, "Tunable Photoluminescence in Sol-Gel Derived Silica Xerogels," *Mater. Lett.*, **46** 86-92 (2000).
18. X. Bokhimi, A. Moales, O. Novaro, M. Portilla, T. Lopez, F. Tzompantzi, and R. Gomez, "Tetragonal Nanophase Stabilization in Nondoped Sol-Gel Zirconia Prepared with Different Hydrolysis Catalysts," *J. Solid State Chem.*, **135** 28-35 (1998).
19. H. Hayashi, H. Suzuki, and S. Kaneko, "Effect of Chemical Modification on Hydrolysis and Condensation Reaction of Zirconium Alkoxide," *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **12** 87-94 (1998).
20. A. A. M. Ali and M. I. Zaki, "HT-XRD, IR and Raman Characterization Studies of Metastable Phases Emerging in the Thermal Genesis Course of Monoclinic Zirconia via Amorphous Zirconium Hydroxide: Impacts of Sulfate and Phosphate Additives," *Thermochim. Acta*, **387** 29-38 (2002).
21. T. Rivera, J. Azorin, M. Barrera, A. M. Soto, R. Sosa, and C. Furetta, "Structural Characteristics of Nanocrystalline ZrO_2 Powder Sol-Gel Derived to Luminescent Applications," *Radiation Effects & Defects in Solids*, **162** [7-8] 597-603 (2007).
22. B. E. Yoldas, "Thermochemically Induced Photoluminescence in Sol-Gel Derived Oxide Networks," *J. Non-Cryst. Solids*, **147 & 148** 614-620 (1992).