

Development of crystallized glass for ultra-low melting solid-state battery electrolytes

Yongpil Cho, Jeongho Cho, Minseong Hwang and Jaeyeop Chung[†]

Display Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

(Received April 1, 2025)

(Revised April 11, 2025)

(Accepted May 7, 2025)

Abstract In this study, we successfully synthesized a glass-ceramic with LiVO_3 crystalline phases via heat treatment of $\text{Li}_2\text{Cl}_2\text{-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ -based glass, a composition not previously reported for solid-state electrolytes. Thermal properties were measured using differential thermal analysis (DTA), and kinetics analysis was conducted based on these data. As indicated by XRD patterns, the as-prepared sample exhibited the characteristic halo pattern of glass, while the formation of crystalline phases was observed with increasing heat treatment time, identified as LiVO_3 . The intensity of the LiVO_3 peaks in the XRD pattern increased with extended heat treatment, eventually reaching saturation. Additionally, ionic conductivity was observed to improve, likely due to the facilitation of Li-ion conduction within the LiVO_3 crystals. The activation energy for LiVO_3 crystallization within the glass matrix was determined to be 190 kJ/mol (Kissinger method) and 203 kJ/mol (Marotta method) based on DTA analysis. The Ozawa exponent, derived via the Ozawa method, suggested one-dimensional growth of the LiVO_3 crystals.

Key words Solid-state electrolyte, Low melting temperature, Glass-ceramic, Crystallization

초저온 용융 전고체 배터리 전해질용 결정화 유리 개발

조용필, 조정호, 황민성, 정재엽[†]

한국세라믹기술원 디스플레이소재센터, 진주, 52851

(2025년 4월 1일 접수)

(2025년 4월 11일 심사완료)

(2025년 5월 7일 게재확정)

요약 본 연구에서는 저온에서 용융이 가능한 새로운 전고체 배터리 전해질용 $\text{Li}_2\text{Cl}_2\text{-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 계 유리 및 결정화 유리를 개발하였다. 또한 조성 및 결정화 시간에 따른 유리의 열적, 전기적 특성 변화와 결정화 기전을 분석하였다. 유리 조성에 따른 열적 특성은 DTA 분석을 통해 이루어졌으며, Li_2Cl_2 첨가에 따라 유리전이온도가 감소하는 것을 확인하였다. 유리의 결정화 특성은 XRD 패턴을 통하여 분석하였다. 결정화 온도에서의 열처리에 따라 Monoclinic 상의 LiVO_3 결정이 성장하는 것을 확인하였다. Kissinger, Marotta 법을 통하여 LiVO_3 결정화의 활성화 에너지를 도출하였으며, Ozawa 법을 통하여 Ozawa exponent를 도출하여 결정화 기전을 결정할 수 있었다. Ozawa exponent는 2로 유리 구조 내의 LiVO_3 결정은 1차원 성장을 하는 것을 알 수 있었다. 결정 유리구조 내의 Li^+ 이온의 전도도와 전도 기전을 분석하기 위해 Nyquist plot을 분석하였다. 결정화 조작 시간에 따라 변화하는 LiVO_3 결정화도에 비례하여 이온전도도가 변화하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Ch.Muller 등이 시사한 바와 같이 LiVO_3 결정 내에서 Li^+ 이온이 높은 이동도를 가지기 때문으로 사료된다[1].

1. 서론

기존 Li 이온 배터리는 액체 전해질을 사용하기 때문에 Anode, Cathode 사이의 Dendrite의 석출로 인한 분리막의 손상 시 열폭주와 같은 위험이 있다. 따라서 이

를 대체할 전고체 배터리가 주목받고 있다[2].

$\text{Li}_4\text{GeS}_4\text{-Li}_3\text{PS}_4$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_x\text{MO}_y$ ($M = \text{Si}, \text{P}, \text{Ge}$)와 같은 황 기반 전해질은 실온 기준 높은 리튬이온 전도도(10^{-3} S/cm 단위)를 갖지만, 이러한 황화물 기반 전해질은 대기 중에서 불안정하고, 습기와 반응하여 유독 가스를 방출하는 문제가 있다[3].

산화물 기반 Li 이온 전도성 유리는 이온 전도가 등방성이며 고전압에서의 안정성을 띄기 때문에 박막 배터리

[†]Corresponding author
E-mail: jyyj.chung@kicet.re.kr

의 전해질 소재 중 주목받고 있다. 그러나 산화물 기반 유리는 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ S/cm의 상대적으로 낮은 이온 전도도를 보여 왔다. 하지만, B_2O_3 기반 유리에 V_2O_5 를 첨가하게 되면 Li 이온 전도성이 증가되어 10^{-6} S/cm 단위로 증가하는 것이 확인되었다. 이는 $[BO_4]^-$ 사면체 또는 $[BO_3]$ 삼각형에서 보다 V_2O_5 사면체가 Li 이온 전도에 더 넓은 공간을 제공하기 때문으로[4], 산화물 기반 전해질 유리의 장점을 유지하며 단점을 보완해 유용하게 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

Cl^- 이온이 유리에 첨가되면, 유리 네트워크내에서 연결도를 저하시키는 역할을 하며, 융점과 점도를 현저히 낮춰주는 역할을 한다[5]. 이로 인해 낮은 온도에서도 유리를 쉽게 만들 수 있고, 성형 및 가공온도를 낮추는데 기여할 수 있다. 또한, Cl^- 이온은 결정화 과정 중 핵생성을 촉진하고, 결정립의 성장을 도와 빠르고 균일한 결정상을 형성하도록 기여한다[6]. 더 나아가, Cl 도핑은 결정상 내부에서 리튬 이온 전도 경로를 확장하거나 활성화 에너지 장벽을 감소시킴으로써, 이온 전도도를 향상시키는 역할도 한다[7].

그러나, 전고체 전해질에 주로 사용되는 세라믹 재료는 고온에서 소결되어야 하며, 이 과정에서 막대한 에너지가 소모된다. 이 과정에서 소결 온도를 감소시키기 위해 소결 조제를 사용하는 방법이 있다. 소결 조제는 낮은 융점으로 소결 과정에서 먼저 액상화가 진행되어 액상 소결을 유도한다, 이 때 액상에서 물질 이동이 더욱 원활히 진행되며 결과적으로 소결 온도는 낮아진다. 탄소 증립과 에너지 효율화의 관점에서 전고체 전해질 재료에 사용될 소결 조제에 관한 연구가 절실하나 이는 미비한 실정이다. 따라서, 이번 연구에서는 전고체 전해질 소결 조제로 활용될 $Li_2Cl_2-Li_2O-B_2O_3-V_2O_5$ 계 유리를 제조하여 DTA 등을 이용한 열적 거동을 분석하고, 열역학적 속도론에 중점을 두어 형성되는 결정상의 종류, 결정화에 필요한 활성화 에너지, 결정 성장 기전을 분석하고자 한다.

2. 실험 방법

$Li_2Cl_2-Li_2O-B_2O_3-V_2O_5$ 계 유리 제조를 위해 LiCl (JUNSEI), Li_2CO_3 (JUNSEI), B_2O_3 (JUNSEI), V_2O_5 (JUNSEI) 원료를 사용하였다. 유리의 조성은 Table 1에 명시되었다. 기재된 원료의 혼합물을 알루미늄이나 도가니에 넣고 gas furnace에서 대기 분위기, $900^\circ C$ 에서 1시간 동안 용융하여 유리 용융물을 얻었다. 용융물은 twin roller를 통하여 파쇄하고 알루미늄 유발에서 분쇄한 후 50 mesh(300 μm) 체로 sieving하여 분말을 수득하였다. 수득한 분말 0.3 g을 4.5 ton 하중에서 2분 동안 압축하여 펠렛으로 가공

Table 1
Composition of $Li_2Cl_2-Li_2O-B_2O_3-V_2O_5$ glasses

Glass name	Li_2Cl_2 (mol%)	Li_2O (mol%)	B_2O_3 (mol%)	V_2O_5 (mol%)
CBV342	3	37	40	20
CBV042	0	40	40	20

하였다. 펠렛은 $773 K$ 에서 각각 1시간, 2시간, 4시간 동안 열처리하여 결정화도를 관측하였다. 열처리된 펠렛은 흡습을 방지하기 위하여 $100^\circ C$ 오븐에서 보관하였다. 유리전이온도(T_g)는 N_2 분위기 하에서 differential thermal analysis(DTA, DTG-60H, SIMULTANEOUS DTA-TG APPARATUS, SHIMADZU) 분석을 통해 측정되었다. 또한, 다양한 승온 속도(각각 $5^\circ C$, $10^\circ C$, $15^\circ C$, $20^\circ C/min$) 조건에서 얻어진 DTA 데이터를 통해 Kissinger, Marotta 방법으로 결정화의 활성화 에너지를 계산하였다. 결정화 유리의 결정상 분석은 X-Ray 회절분석기(X-ray Diffraction, XRD)를 사용하여 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1에 Li_2Cl_2 함량이 다른 두 유리를 서로 다른 승온 속도(α) 조건으로 분석한 DTA 그래프를 나타내었다. 동일한 조성의 유리라도 승온 속도가 커짐에 따라 유리 전이 온도(T_g)와 결정화 피크(T_p)가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 승온 속도가 커짐에 따라 분자들이 평형 상태로 돌아오는 과정의 시간상수인 이완시간이 짧아지기 때문이다. 짧아진 이완 시간으로 인해 분자들이 충분한 시간 동안 재구성될 수 없게 되며, 이로 인해 유리 전이 온도가 상승하게 된다[8]. 또한, Cl이 첨가되

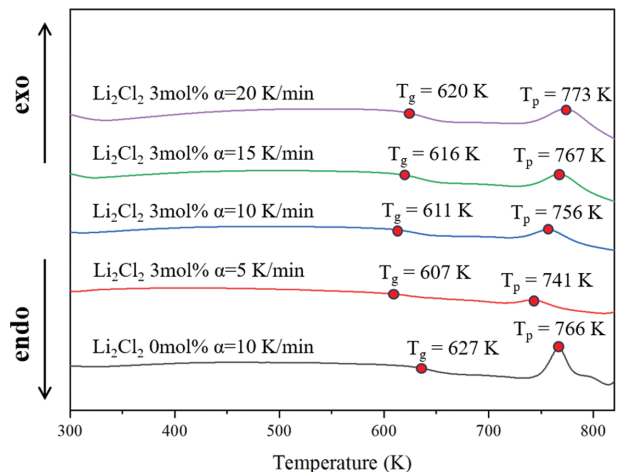


Fig. 1. DTA curves of CBV342, CBV042 glasses with different heating rate.

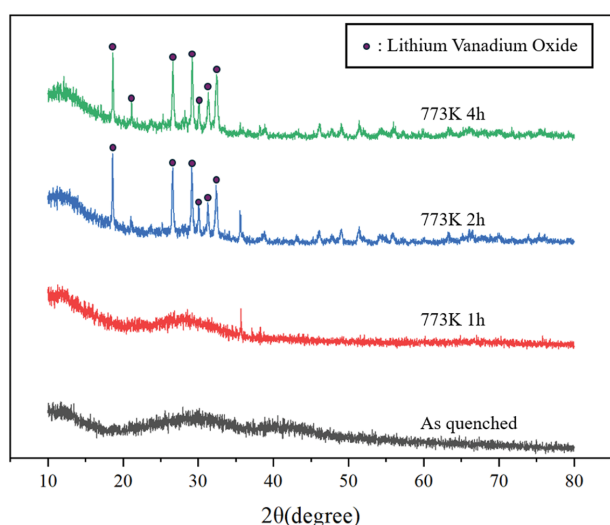


Fig. 2. XRD patterns of CBV342 glass after heat treatment at 773 K for various times.

지 않은 유리에 비해 Cl이 첨가된 유리는 모든 승온 속도 조건에서 낮은 T_g , T_p 값을 보임을 확인할 수 있었다. 특히, 동일한 승온 속도($\alpha = 10$ K/min) 조건에서 Cl 첨가 유무에 따라 T_g 가 15 K 감소한 것을 확인할 수 있다, 이는 용융 과정 중 모든 Cl이 Cl_2 형태로 휘발되지 않고 망목 구조 내에 남아 구조의 연결성을 저하시켜 야기된 결과로 추정된다[9].

Figure 1에서 결정화 피크 온도의 최대값이 773 K임을 확인하였으며, 이를 기반으로 T_p 조건에서 열처리 시간이 결정화 정도에 미치는 영향을 분석하였다. 또한, 성장한 결정의 종류와 결정상을 확인하기 위해 XRD 패턴을 분석하였으며, 그 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 급냉한 이후 어떠한 열처리도 하지 않은 유리의 경우 비정질의 패턴이 관찰되었고, 열처리 시간이 늘어감에 따라 특정 결정면의 회절 피크가 뚜렷이 관찰되었으며, 이는 Monoclinic 상의 $LiVO_3$ 로 확인되었다. 이를 통해 용융 과정에서 유리 망목 구조 내부로 침투한 Cl이 결정을 형성하지 않으나 구조의 연결성을 저하시켜 T_g , T_p 를 감소시킨 것을 알 수 있다.

Kissinger 및 Marotta 방법을 이용하여 유리의 결정화에 필요한 활성화 에너지를 도출하였으며, 결과는 Fig. 3에 나타내었다.

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T_p}\right) = -\frac{E_c}{RT_p} + \text{Constant} \quad (1)$$

$$\ln(\alpha) = -\frac{E_c}{RT_p} + \text{Constant} \quad (2)$$

Kissinger 및 Marotta 방정식은 각각 식(1), (2)에 해당하며, α 는 DTA 승온 속도, T_p 는 결정화 피크 온도, E_c 는 결정화에 필요한 활성화 에너지, R 은 기체 상수

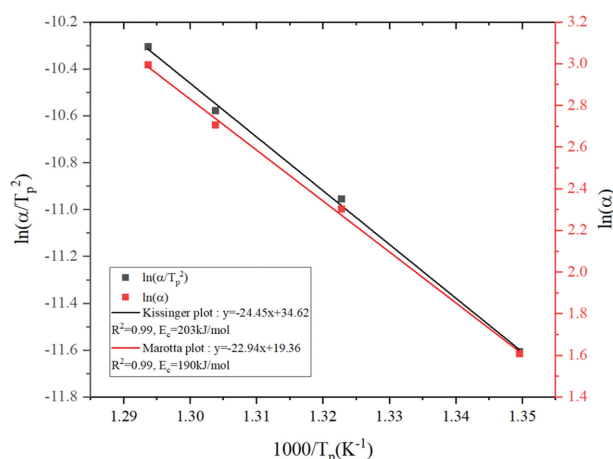


Fig. 3. Kissinger and Marotta plots of CBV342 glass showing crystallization peaks at different heating rates.

(8.3144 J/mol·K이다.

DTA 승온 속도가 각각 5 K, 10 K, 15 K, 20 K/min인 유리의 Kissinger 및 Marotta 그래프가 식(1), (2)에 따라 Fig. 3에 나타난다. 각각의 그래프의 기울기로부터 결정화의 활성화 에너지를 도출할 수 있으며, 각각 203 kJ/mol(Kissinger method), 190 kJ/mol(Marotta method)로 나타났다. Kissinger 및 Marotta 방법으로 도출한 결정화의 활성화 에너지의 상대 오차는 약 6.84%로 두 방법의 유효성을 입증한다. 본 연구에서 얻어진 활성화 에너지 값(190~203 kJ/mol)은 일반적으로 보고된 유리의 결정화 활성화 에너지(100~400 kJ/mol) 범위 내에 위치하며, 비교적 낮은 값으로 평가된다. 이는 유리 내 $LiVO_3$ 결정상 형성이 상대적으로 낮은 에너지 장벽을 통해 일어난을 의미한다. 비슷한 조성계에 해당하는 $Li_2O-B_2O_3-V_2O_5$ 유리[4]에서는 활성화 에너지가 약 250~300 kJ/mol로 보고된 바 있는데, 이에 비해 본 연구에서 다룬 유리 조성계에서는 Li_2Cl_2 첨가에 의해 활성화 에너지가 낮아진 것으로 예상된다.

결정 형성 분율(x)를 도출하기 위해 DTA 곡선의 결정화 피크를 적분하여 발열량을 구하였다. 결정화가 시작되는 온도 T_i 와 결정화가 완료되는 온도 T_f 사이 특정 온도 T에서의 면적을 발열량 H_T , 결정화 피크 전체의 면적을 전체 발열량 H라 하면, H에 대한 H_T 의 비율을 통해 결정 형성 분율을 도출할 수 있다[10-12]. 이러한 방법을 통해 도출한 결정 형성 분율을 Fig. 4에 나타내었다.

Figure 5에 각각 다른 DTA 승온 속도에서의 결정 형성 분율(x)을 온도의 함수로 나타내었다. 결과는 Sigmoid 곡선으로 나타났으며, 이는 결정상 형성이 핵 생성과 성장 과정이 결합되어 진행되기 때문이다[13]. 해당 방법을 통해 도출한 결정 형성 분율 x를 이용하여 결정 성장 과정의 기전을 밝히는 방법은 여러 가지가 있으나, 본

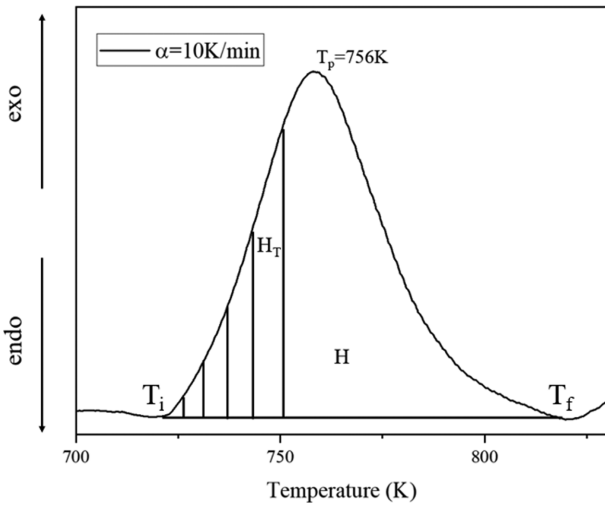


Fig. 4. Calculation method for deriving the crystallized fraction (x): Calculation of the heating value by integrating the area of the DTA curve.

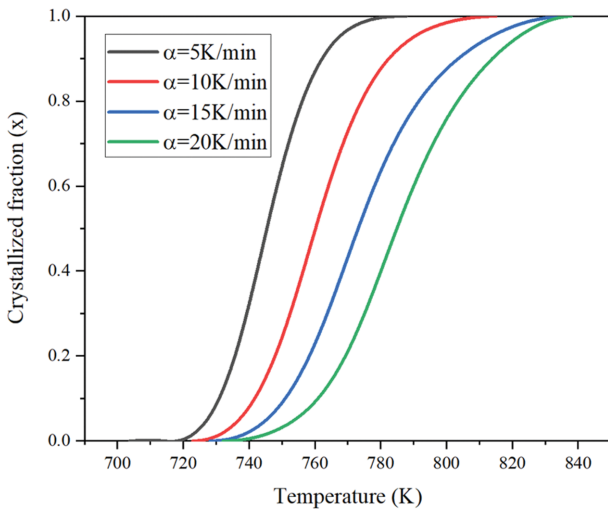


Fig. 5. Crystallized fraction at different heating rates.

연구에서는 Ozawa 방정식을 이용하고자 한다[14,15].

$$\left. \frac{\partial \{ \ln[-\ln(1-x)] \}}{\partial \ln \alpha} \right|_T = -n \quad (3)$$

n 은 Ozawa exponent로 결정 성장 과정의 기전을 규명하는 데에 사용된다[16]. Figure 6의 기울기에서 얻은 n 의 평균값은, $\bar{n} = 2.29$ 로, Table 2에 따르면 유리 내 LiVO_3 결정은 1차원 성장을 하는 것으로 나타났다.

일반적인 bulk crystallization with a constant number of nuclei는 초기 단계에만 소수의 핵이 생성되고 이후 성장만이 진행되는 반면, 본 연구에서는 결정화가 진행됨에 따라 지속적으로 새로운 핵이 생성되는 특성이 관찰되었다. 이는 Fig. 5에서 보여지는 결정 형성 분율(x)의 Sigmoid 형태와, 결정화 피크가 상대적으로 넓게 분

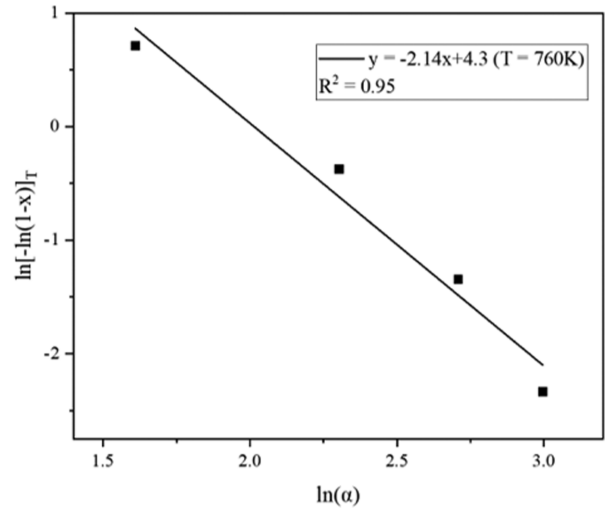
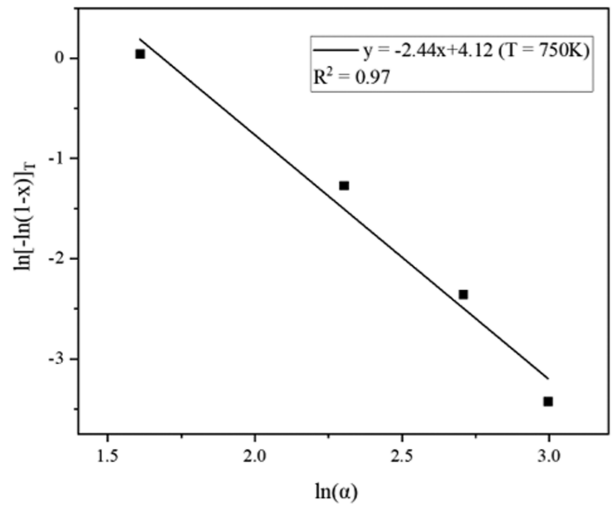


Fig. 6. Plot of $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $\ln(\alpha)$ at two different temperatures.

Table 2
Values of n for different crystallization mechanisms [9,12]

Crystallization mechanism	n
Bulk crystallization with a constant number of nuclei (i.e., the number of nuclei is independent of heating rate)	
three-dimensional growth of crystals	3
two-dimensional growth of crystals	2
one-dimensional growth of crystals	1
Bulk crystallization with an increasing number of nuclei (i.e. the number of nuclei is inversely proportional to the heating rate)	
three-dimensional growth of crystals	4
two-dimensional growth of crystals	3
one-dimensional growth of crystals	2
Surface crystallization	1

포하는 DTA 곡선 형태를 통해 확인할 수 있다[17]. 이러한 결과는 열처리 동안 유리 내에 존재하는 잠재적 핵

생성 부위가 점진적으로 활성화되어 새로운 핵이 지속적으로 생성되었음을 시사한다. 또한, 결정 성장 방향성에 대한 추가 해석을 위해 LiVO_3 결정의 결정구조를 고려하였다. LiVO_3 는 monoclinic 구조를 가지며, V-O 결합이 비대칭적으로 배열되어 있다[1]. 특히, monoclinic LiVO_3 구조 내에서는 특정 방향으로 Li 이온 이동 경로가 더 열려 있으며, 이러한 비등방적인 결합 특성은 결정 성장 시 특정 방향으로의 선호적 성장을 유도할 수 있다[18-20].

따라서 본 연구에서 관찰된 1차원적 결정 성장은 monoclinic 구조 내의 비대칭적 결합망과 일관된 결과로 해석될 수 있다. 즉, 결정화 과정 중 LiVO_3 결정은 구조적으로 가장 낮은 에너지 장벽을 갖는 특정 결정 방향을 따라 성장을 진행하며, 이는 bulk crystallization with increasing number of nuclei 메커니즘 하에서도 자연스럽게 설명될 수 있다. 이와 같은 구조-기능 연계 분석은 단순한 Ozawa 지수 해석을 넘어, LiVO_3 결정의 본질적 성장 특성을 이해하는 데 중요한 통찰을 제공한다.

4. 결 론

본 연구에서는 기존에 보고되지 않았던 전고체 전해질 용 $\text{Li}_2\text{Cl}_2\text{-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 계 유리를 제조한 후, 열처리를 통해 LiVO_3 결정상을 가지는 결정화 유리를 성공적으로 합성하였다. 열물성은 DTA 분석을 통해 측정되었고 해당 데이터를 이용한 속도론 분석을 진행했다. XRD 패턴에서 나타나듯 열처리를 거치지 않은 시편은 유리 특유의 halo pattern이 나타났으나, 열처리 시간이 증가함에 따라 결정상이 형성되었고, 해당 결정은 LiVO_3 임을 알 수 있었다. 열처리 시간이 증가할수록 XRD 패턴의 LiVO_3 피크가 증가하는 경향을 보이다 포화되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 이와 더불어 이온 전도도 또한 1.99×10^{-4} 인 것으로 나타났다. 이는 LiVO_3 결정 내에서 Li 이온의 전도가 용이하기 때문인 것으로 사료된다. DTA 분석 결과에서 나타나듯이 유리 구조 내 형성된 LiVO_3 결정의 형성 활성화 에너지는 190 kJ/mol (Kissinger method), 203 kJ/mol (Marotta method)인 것을 확인할 수 있었으며, Ozawa 방법을 통한 Ozawa exponent 도출 결과는 해당 결정이 1차원 성장을 함을 시사했다.

References

[1] Ch. Muller, J.-C. Valmalette, J.-L. Soubeyrou, F. Bouree and J.-R. Gavarrri, "Structural disorder and ionic conductivity in LiVO_3 : A neutron powder diffraction study from 340 to 890 K", *J. Solid State Chem.* 156 (2001) 379.

- [2] R. Raj and J. Wolfenstine, "Current limit diagrams for dendrite formation in solid-state electrolytes for Li-ion batteries", *J. Power Sources* 343 (2017) 119.
- [3] T. Onodera, J. Kawaji, A. Sato and T. Okumura, "Electrochemical performance of an all-solid-state lithium ion battery with a binder-free lamellar LiVO_3 active material layer prepared by liquefaction approach", *Solid State Ion.* 295 (2016) 41.
- [4] Y. Lee, J. Lee, S. Hong and Y. Park, "Li-ion conductivity in $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ glass system", *Solid State Ion.* 175 (2004) 687.
- [5] T. Asano, A. Sakai, S. Ouchi, M. Sakaida, A. Miyazaki and S. Hasegawa, "Solid halide electrolytes with high lithium-ion conductivity for application in 4 V class bulk-type all-solid-state batteries", *Adv. Mater.* 30 (2018) 1803075.
- [6] J. Ma, M. Qin, Y. Li, X. Wu, Z. Qin, Y. Wu, G. Fang and X. Lu, "Unraveling the impact of halide mixing on crystallization and phase evolution in CsPbX_3 perovskite solar cells", *Matter* 4 (2021) 313.
- [7] M.A. Kraft, S.P. Culver, M. Calderon, F. Böcher, T. Krauskopf, A. Senyshyn, C. Dietrich, A. Zevalkink, J. Janek and W.G. Zeier, "Influence of lattice polarizability on the ionic conductivity in the lithium superionic argyrodites $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X = Cl, Br, I)", *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 10909.
- [8] C.T. Moynihan, A.J. Easteal, J. Wilder and J. Tucker, "Dependence of the glass transition temperature on heating and cooling rate", *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 2673.
- [9] A. Abdel-Mongy, "Effect of halogen on the structure and ionic conductivity of silicate glasses", *Phys. Status Sol. A* 144 (1994) 17.
- [10] A. Arora, E.R. Shaaban, K. Singh and O.P. Pandey, "Non-isothermal crystallization kinetics of $\text{ZnO-BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass", *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 3944.
- [11] C.R. Chang and J.H. Jean, "Crystallization kinetics and mechanism of low-dielectric, low-temperature, cofirable $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 1725.
- [12] M. Ghasemzadeh and A. Nemat, "Crystallization behavior of mica glass-ceramics with nanophase structure", *Metal-Org. Nano Metal Chem.* 42 (2012) 420.
- [13] J. Chung, J. Kim, Y. Kim, S. Choi, I. Kim, H. Park and B. Ryu, "Crystallization mechanism and catalytic properties with amount of the precipitated CePO_4 for cerium phosphate glass catalyst", *J. Ceram. Soc. Japan* 123 (2015) 147.
- [14] T. Ozawa, "Kinetics of non-isothermal crystallization", *Polymer* 12 (1971) 150.
- [15] X.J. Xu, C.S. Ray and D.E. Day, "Nucleation and crystallization of $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ glass by differential thermal analysis", *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 909.
- [16] I.W. Donald, "The crystallization kinetics of a glass based on the cordierite composition studied by DTA and DSC", *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 904.
- [17] M. Ghasemzadeh, A. Nemat, A. Nozad, Z. Hamnabard and S. Baghshahi, "Crystallization kinetics of glass ceramics by differential thermal analysis", *Ceramics - Silikáty* 55 (2) (2011) 188.
- [18] K. Ariane, A. Tamayo, A. Chorfa, F. Rubio and J.

- Rubio, "Optimization of the nucleating agent content for the obtaining of transparent fluormica glass-ceramics", *Ceram. Int.* 49 (2023) 9826.
- [19] A. de Pablos-Martín, N. Hémono, G.C. Mather, S. Bhat-tacharyya, T. Höche, H. Bornhöft, J. Deubener, F. Muñoz, A. Durán and M.J. Pascual, "Crystallization kinetics of LaF₃ nanocrystals in an oxyfluoride glass", *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 2420.
- [20] A. de Pablos-Martín, J. Méndez-Ramos, J. del-Castillo, A. Durán, V.D. Rodríguez and M.J. Pascual, "Crystallization and up-conversion luminescence properties of Er³⁺/Yb³⁺-doped NaYF₄-based nano-glass-ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 1831.