

졸겔법으로 제조된 MO-SiO₂ (M = Zn, Sn, In, Ag, Ni) 의 구조특성

신 용 욱 · 김 상 우

한국과학기술연구원 세라믹공정연구센터

Structural Properties of MO-SiO₂ (M = Zn, Sn, In, Ag, Ni) by Sol-Gel Method

Yong-Wook Shin and Sang Woo Kim

Ceramic Processing Research Center, KIST, Seoul, 136-791

(2001년 6월 9일 받음, 2001년 7월 2일 최종수정본 받음)

초 록 졸겔법에 의해 제조된 MO-SiO₂ (M = Zn, Sn, In, Ag, Ni) 이성분계 실리카 겔에서 금속이온의 종류에 따른 실리카 구조의 변화를 XRD, FT-IR, ²⁹Si-NMR로 분석하였다. XRD peak을 관찰한 결과 Ag-SiO₂ 겔에서 AgNO₃의 부분적인 재결정화가 나타났지만, 첨가된 금속이온과 실리카 매트릭스의 결합에 의한 결정상은 관찰되지 않았다. FT-IR 분석결과 첨가되는 금속이온 중 Zn, Sn, In은 부분적으로 Si-O-M의 결합형태를 이루어 Si-O-Si 대칭 진동에 의한 흡수 peak의 위치를 변화시켰다. ²⁹Si-NMR 관찰에 의해 Zn, Sn, In 등의 금속이온은 실리카의 저온 졸겔 반응에 영향을 미치지 않고 불완전한 네트워크를 갖는 선형적 실리카 구조 내에서 비가교 산소와 결합하며 존재하였다. Ag, Ni는 실리카 네트워크가 형성되는 과정에서 실리카 형성을 위한 졸겔 반응의 촉매로서 작용하여, 이러한 금속이온이 첨가된 실리카 네트워크는 보다 치밀한 구조적 특성을 나타내었다.

Abstract MO-SiO₂ (M = Zn, Sn, In, Ag, Ni) binary silica gels were synthesized by sol-gel method and their structural change with the kind of metal ions was characterized by XRD, FT-IR and ²⁹Si-NMR. Although X-ray analysis showed partial recrystallization of AgNO₃ in Ag-SiO₂ gel, crystalline phase formed by the bonding between metal ion and the silica matrix didn't appear in all MO-SiO₂ gels. The FT-IR analysis showed that Zn, Sn and In partially formed Si-O-M bonding in silica matrix and made an shift of absorption peak to by Si-O-Si symmetrical vibration. In addition, ²⁹Si-NMR studies showed that Zn, Sn and In didn't affect sol-gel process of silica and were linked with non-bridging oxygen of the linear silica structure, which formed imperfect network because of low temperature sol-gel process. Ag and Ni make a role of catalysis on sol-gel process, resulting in densifying the silica network structure.

Key words : MO-SiO₂, Zn, Sn, In, Ag, Ni, XRD, FT-IR, NMR, sol-gel

1. 서 론

졸겔법에 의해 제조되는 SiO₂는 대기중에 매우 안정한 열역학적 특성으로 인하여 전자재료, 광학센서, 레이저, 태양에너지 그리고 저반사, 적외선, 자외선의 흡수막 재료 등 다양한 분야에 사용되고 있다.^{1~3)} 그러나 각각의 적용분야에서 요구하는 물질의 특성이 점차 까다로워지면서 순수한 SiO₂에 요구되는 특성을 발현하기 위한 여러 가지 첨가물질에 대한 연구가 다양하게 진행되어 왔다. 특히 안정한 비정질의 매트릭스 내에 금속 입자를 고르게 분산시킨 물질은 초기에 다양한 촉매로서의 적용 가능성으로 인하여 주목을 받기 시작하였으나, 최근에는 이러한 물질의 제조에 나노 입자의 크기와 화학적 조성의 조절이 용이한 졸겔법이 적용되면서 기술적인 발전을 거듭하고 있다.^{4~7)} 졸겔법으로부터 출발된 이성분계 산화물은 순수한 산화물 입자로부터 혼합된 계와는 서로 다른 특성을 나타내는 것으로 보고되어 있다.⁴⁾ SiO₂와 같은 안정한 산화물을 기본 매트릭스로 하여 첨가되는 금속 산화물은 이성분계 내에서 나노크기의 입자로 존재하므로 증가된 비표면적과 열적안정성 등으로 인하

여 소량으로 벌크 상태에서 보다 우수한 전기적, 광학적 특성을 나타낼 수 있다.⁵⁾

ZrO₂-SiO₂⁶⁾, TiO₂-SiO₂⁵⁾, Ag₂O-SiO₂⁶⁾, NiO-SiO₂⁷⁾, Fe₂O₃-SiO₂⁸⁾, Al₂O₃-SiO₂⁹⁾, 등 졸겔법으로 제조되는 이성분계 산화물 계에 대하여 많은 연구가 진행되어 왔다. 지금까지 연구는 주로 실리카 매트릭스내에 금속 나노 입자의 형성 여부와 조건 그리고 분산과 응집 정도에 대하여 진행되어 왔다. 실리카 매트릭스 내의 금속이온들은 10 nm 미만의 입자 크기 분포를 보이며, 열처리 온도 초기에 비정질의 상을 형성하며 분산된 상태로 존재하다가 약 700°C 이상의 열처리를 통하여 결정질로 전환되며 금속입자 간의 응집이 일어나는 것으로 보고되고 있다.^{4~9)}

그러나 최근에 전자재료분야에서는 각각의 디바이스 조건에 따라 열처리 온도를 제한 받는 경우가 많이 있다. 특히 디스플레이, 광학분야에 적용되는 실리카 박막은 일반적으로 유리 기판위에 박막을 형성시키는 경우가 많다.^{10,11)} 따라서 500°C 미만의 저온에서 이성분계 산화물의 거동에 대한 연구가 요구되고 있으나, 아직까지 이에 대한 연구가 미흡한 실정이며 이성분계를 형성하는 금속이온의 종류에

따른 실리카 매트릭스의 구조적 변화의 차이에 대해서도 비교 연구된 바가 없다.

본 연구에서는 다양한 금속이온 (Zn, Sn, In, Ni, Ag) 을 실리카 매트릭스에 적용시켜, 500°C 미만의 온도에서 나타나는 실리카 매트릭스의 구조적 변화를 XRD, FT-IR, NMR 등의 분석 방법을 이용하여 비교함으로써, 저온에서 나타나는 이성분계 산화물에서 금속이온의 종류에 따른 구조적 특성을 해석하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 TEOS/metal 졸의 제조

TEOS (TetraEthylOrthoSilicate, Waco, Japan) 와 에탄올을 무게 비로 3:1로 혼합하여 상대습도 25%, 40°C 에서 2시간 동안 유지하여 용액을 안정화시켰다. 전이금속첨가물의 원료로는 ZnCl₂, SnCl₂, AgNO₃, NiCl₂, InCl₃ (Kanto chemical, Japan) 를 사용하였다. Ag이온 첨가를 위하여 AgCl은 에탄올에 대한 용해도가 낮으므로 실리카 겔에 첨가되는 각각의 전이금속의 비율을 일정하게 유지하기 위해 AgNO₃를 Ag이온의 출발물질로 하였다. 전이금속첨가물을 TEOS에 대해 10 mol% 용해시킨 뒤 에탄올, 이소프로필알코올, 부탄올, 증류수를 첨가하였다. 금속첨가물과 유기용매를 혼합한 용액에 실험 초기 제조되어 보관된 TEOS용액을 다시 첨가하고, 2시간을 교반하여 안정한 졸을 제조하였다. 완성된 용액은 제습장치 (Microdry, Seilico, Korea) 내에서 보관하여 수분과의 반응에 의한 졸의 특성변화를 최대한 억제하였다.

2.2 졸의 열처리

제조된 졸을 50°C에서 2시간 유지한 뒤 다시 오븐에서 열처리하였다. 열처리는 air 분위기에서 4 °C/min의 승온 속도로 180°C, 500°C까지 온도를 상승시킨 뒤 각각의 온도에서 30분간 유지하고 다시 4 °C/min로 상온까지 온도를 내려 이성분계의 건조분말을 얻었다.

2.4 겔의 특성관찰

수화/축합반응의 정도를 관찰하기 위해 FT-IR (FTS60, BIO-RAD, USA) 을 통한 분석을 하였으며, XRD (Rigaku, Japan) 를 이용하여 각각의 실험온도에서 결정상의 생성여부를 고찰하였다.

실리카겔의 매트릭스 구조 및 Si와 금속이온의 결합상태는 ²⁹Si-NMR (Barian Unity Inova+300WB, USA) 분석을 통하여 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. MO-SiO₂ 계의 XRD 분석

Fig. 1은 180°C에서 열처리된 MO-SiO₂ 건조겔의 X-선 회절 패턴을 보여준다. 금속이온이 첨가된 실리카 매트릭스를 180°C에서 열처리하는 경우 실리카성분에 의한 결정질을 확인할 수 없었고, 대부분 비정질의 특성을 나타내었으나, Ag의 경우 여러개의 결정질 peak을 나타내고 있다.

Ag가 첨가된 겔에서 나타나는 XRD peak은 실리카 매

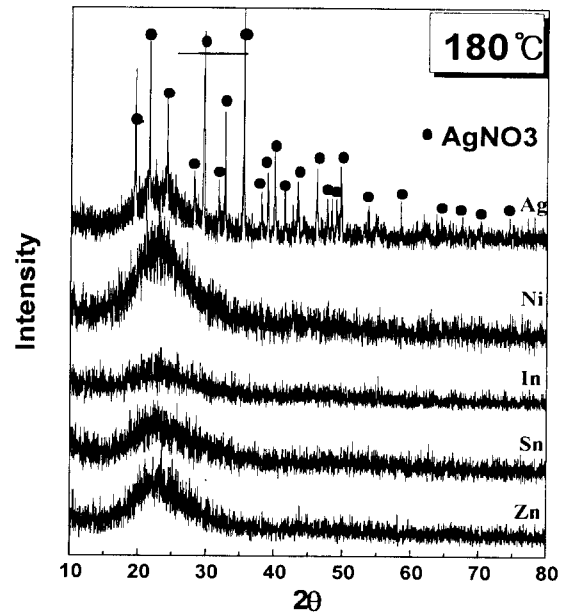


Fig. 1. XRD spectra of MO-SiO₂ system heated at 180°C.

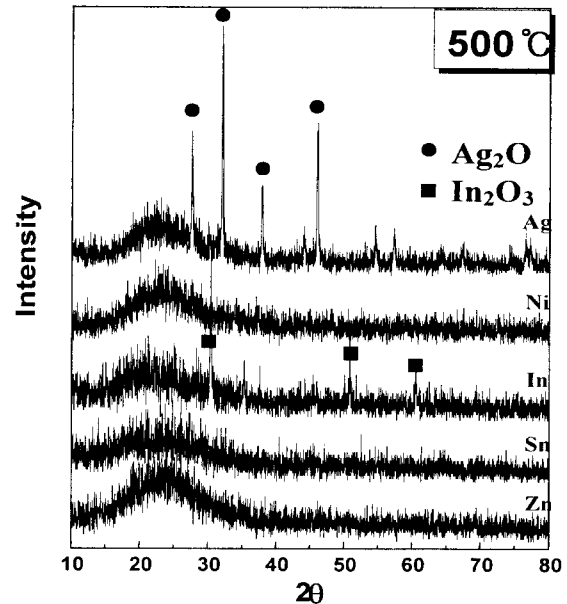


Fig. 2. XRD spectra of MO-SiO₂ system heated at 500°C.

트릭스에 Ag 이온의 첨가를 위해 사용된 AgNO₃에 의한 것이다. XRD peak 분석을 통해 Fig. 1의 Ag에서 나타나는 peak은 순수한 AgNO₃ 결정질에서의 peak임을 확인할 수 있지만 실제 AgNO₃의 peak에 비해 peak의 강도가 매우 작음을 알 수 있다. 따라서 졸겔법에 의해 제조되는 과정에서 일부의 AgNO₃는 결정질로 재결합되어 실제의 계에서는 비정질과 결정질의 AgNO₃가 공존하는 상태가 유지되고 있다고 판단된다. 다른 금속이온의 출발물질로 공급된 금속염화물에서는 어떠한 peak도 관찰되지 않았다. 금속염화물은 AgNO₃에서의 경우와 달리 결정질로의 결합이 거의 이루어지지 않고 실리카 매트릭스내에 비정질 상태로 존재하고 있음을 알 수 있다.

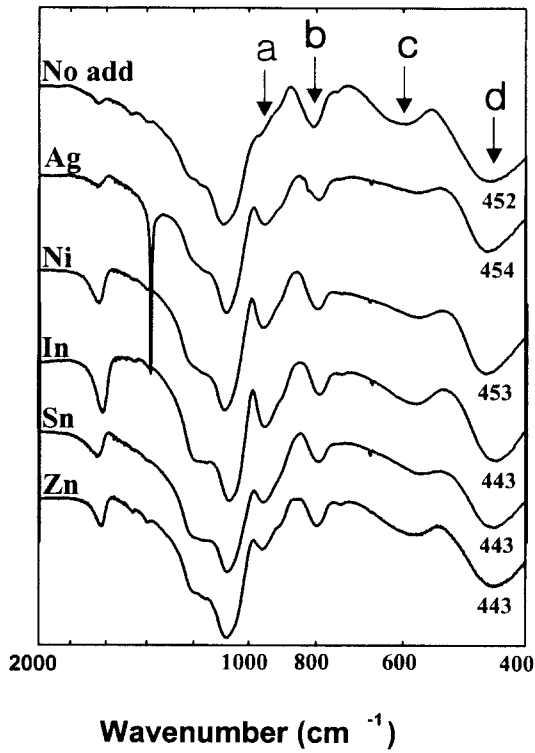


Fig. 3. FT-IR spectra of MO-SiO₂ system heated at 180°C.

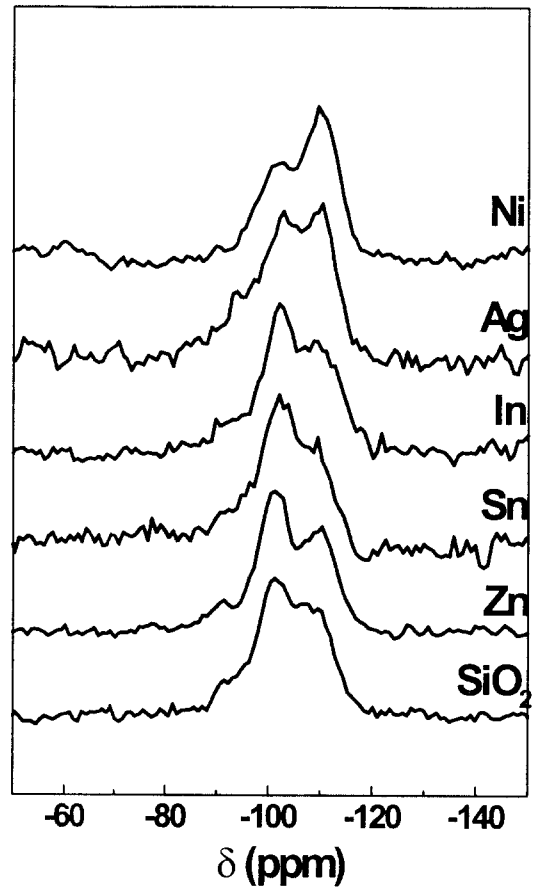


Fig. 5. ²⁹Si NMR spectra for MO-SiO₂ heated at 180°C.

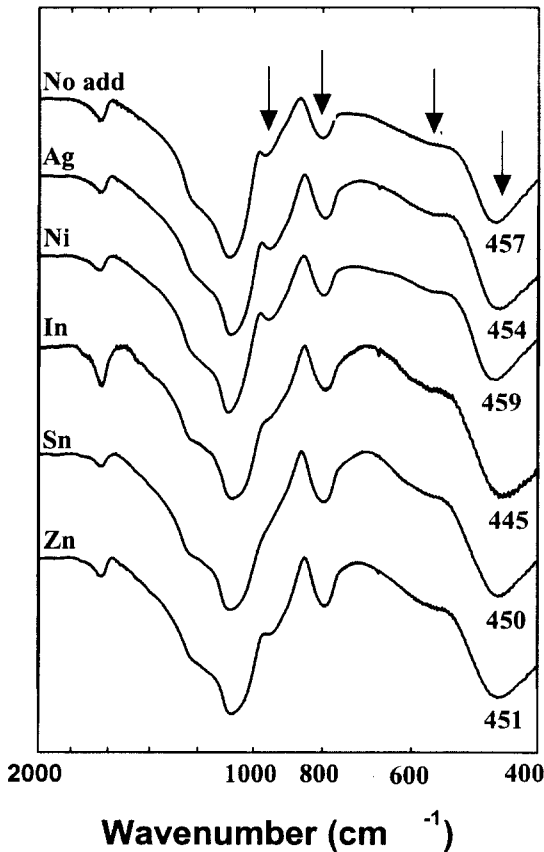


Fig. 4. FT-IR spectra of MO-SiO₂ system heated at 500°C.

Fig. 2는 MO-SiO₂ 겔을 500°C에서 열처리 한 후 X-선 회절분석결과를 보여준다. Fig.1에서 나타나던 AgNO₃의 peak이 대부분 사라지고 새로운 결정질이 생성되었다. 또한 In이 첨가된 겔에서도 강도가 약하지만 미세한 결정질의 peak이 생성되기 시작하였다.

Ag-SiO₂ 겔에서 나타나는 peak은 부분적으로 결정화된 Ag₂O 상에 의해서 나타나는 것이다. 비정질의 실리카 매트릭스내에서 Ag는 부분적으로 산소이온과 결합하여 결정질을 형성할 수 있음을 확인 하였다. 그러나 500°C의 열처리에서도 실리카와 결정질 형태나 또는 Si와 첨가된 금속이온간의 결합에 의한 결정질 상은 관찰되지 않고 있다. In-SiO₂ 겔에서 관찰되는 약한 peak은 In₂O₃에 의해 나타나는 것이다. 500°C에서 열처리된 겔 중 일부에서 결정질의 peak이 확인되었지만, 이것은 실리카와 금속산화물간의 결합에 의한 것이 아닌 금속이온과 산소이온간의 결합에 의한 것이다.

3.2. MO-SiO₂계의 FT-IR 분석

졸겔법으로 제조된 실리카 겔의 FT-IR에 대해서는 많은 연구가 진행되어 각각의 실리카 결합에 따른 흡수파장의 분석이 여러 논문에 보고되어 있다.^{2, 3, 12~14)} Fig.3은 180°C에서 열처리된 MO-SiO₂ 이성분계 건조겔에 대한 FT-IR 측정결과이다. 1460 cm⁻¹에서 -OEt기에 의한 C-H 진동이

Table 1. ^{29}Si -NMR Chemical Shift, $Q_m\%$, line broadening for MO-SiO₂ Nanocomposites.

	Pure SiO ₂			Zn-SiO ₂			Sn-SiO ₂			In-SiO ₂			Ag-SiO ₂			Ni-SiO ₂		
	δ	Peak Int.	$Q_m\%$	δ	Peak Int.	$Q_m\%$	δ	Peak Int.	$Q_m\%$	δ	Peak Int.	$Q_m\%$	δ	Peak Int.	$Q_m\%$	δ	Peak Int.	$Q_m\%$
Q ₄	-109.58	40.13	37.88	-110.48	37.03	37.71	-109.85	7.2	35.47	-109.41	7.6	37.48	-109.96	11	47.83	-109.85	10.5	56.66
Q ₃	-101.46	50.74	47.90	-101.45	48.79	49.68	-102.00	10.9	53.70	-102	10.3	50.79	-102.92	9.6	41.74	-101.72	6.76	36.48
Q ₂	-91.34	15.06	14.22	-91.46	12.38	12.38	-92.03	2.2	10.83	-89.96	2.38	11.73	-89.29	2.4	10.43	-89.73	1.27	6.86

관찰된다. 순수한 SiO₂와 Ag-SiO₂에서 상대적으로 약한 peak을 보이고 있다. Ag-SiO₂의 1383 cm⁻¹에서는 다른 건조겔에서 관찰할 수 없는 강한 흡수 peak이 관찰된다. 1200~800 cm⁻¹에서 관찰되는 peak은 실리카 매트릭스 성분에 의한 흡수 peak이다. 950~960 cm⁻¹은 Si-OH에 의한 peak (Fig.3-a)으로서 순수한 SiO₂에서 상대적으로 작은 흡수를 보인다. 800 cm⁻¹ 나타나는 Si-O 비대칭 진동에 의한 흡수 (Fig.3-b)는 금속첨가물에 따른 큰 차이를 보이지 않지만 순수한 SiO₂에서 비교적 크게 나타난다. 440~450 cm⁻¹에서의 흡수 (Fig.3-d)는 Si-O-Si의 대칭 신축운동에 의한 것이다. 금속첨가물의 종류에 따라 peak의 강도에는 큰 차이가 없지만 peak의 위치가 변화하였다. 순수한 SiO₂와 Ag, Ni이 첨가된 건조겔에서 453~454 cm⁻¹를 나타냈지만 In, Sn, Zn이 첨가된 건조겔에서는 443 cm⁻¹에서 흡수 peak이 발생하였다.

1460 cm⁻¹에서 나타나는 C-H의 진동은 용액상태에서 금속이온과 유기물기와의 리간드 결합이 발생하여 180℃ 열처리 후에도 약하게 존재하는 것으로 보이며 순수한 실리카에서보다 상대적으로 크게 나타난다. Satyanarayana 등의 연구 결과¹⁰로부터 Ag-SiO₂에서 나타나는 1383 cm⁻¹의 흡수 peak은 NO₃에 의한 것으로 판단된다. 800 cm⁻¹에서의 peak은 금속첨가물의 종류에 따라 큰 변화를 나타내지 않고 있지만, 440~450 cm⁻¹에서 나타나는 Si-O-Si의 대칭신축운동은 In, Sn, Zn이 첨가된 건조겔에서 peak의 위치가 변화하였다. In, Sn, Zn이 첨가된 실리카 매트릭스에서 Si-O-Si의 연결구조 중 일부가 Si-O-M의 구조로 변화되고 있다고 판단된다. Bruni 등¹¹은 저온에서도 실리카 매트릭스와 금속이온으로부터 생성되는 나노입자간에 어떠한 결합이 존재할 수 있음을 보고한 바 있다. Fe₂O₃-SiO₂의 계에 대한 Bruni의 연구에 발표된 FT-IR 결과에 의하면 590 cm⁻¹ 부근에서 실리카매트릭스와 관계없는 흡수 peak이 존재하며 이것은 M-O-Si 결합에서 M-O의 신축 진동에 의한 것이다. Fig. 3에서 순수한 실리카겔에서는 600 cm⁻¹에서 나타나는 -OEt의 유기물 결합에 의해 590 cm⁻¹의 약한 흡수 peak이 구분되지 않지만 금속첨가물을 포함하고 있는 겔에서는 금속이온의 종류에 따른 흡수 peak (Fig.3-c)의 존재를 확인할 수 있다.

Fig. 4의 그래프는 500℃에서 열처리된 MO-SiO₂ 건조겔의 FT-IR 관찰결과이다. 180℃에서의 결과에 비해 1460, 950 cm⁻¹의 peak이 크게 감소하였고, Ag의 1383 cm⁻¹에서 나타났던 peak은 제거되었다. 유기물이 제거된 후 590 cm⁻¹의 M-O-Si 신축운동 peak은 순수한 실리카

와 금속이온을 포함한 겔 사이에 구분이 가능하다.

3.3. MO-SiO₂ 계의 ^{29}Si -NMR 분석

Fig. 5는 MO-SiO₂ 이성분계를 180℃에서 열처리한 건조겔에 대한 ^{29}Si -NMR 결과이다. 각각 시편에서 NMR peak의 강도는 큰 차이가 없이 관찰되었지만, Q_m 의 값에서 뚜렷한 차이를 확인할 수 있었다. ^{29}Si -NMR 결과에서 Q_m 은 실리카 사면체 간의 결합정도를 나타낸다. 여기서 m은 실리카 사면체에서 이웃하는 또다른 실리카 사면체와 연결되어 있는 산소이온의 수를 나타낸다.^{15,16} 그러므로 Q₄의 상대적인 증가는 실리카 사면체가 서로 조밀하게 연결되어 있는 네트워크를 이루는 것이며, 반대로 Q₂의 증가는 실리카 사면체간의 선형적인 연결 구조가 증가하면서 실리카 매트릭스의 구조가 완화된다고 말할 수 있다. NMR peak 분석을 통하여 얻어진 각 시편의 peak과 Q_m 성분에 대한 자세한 정보를 Table. 1에 나타내었으며, 각각의 금속첨가물에 따른 $Q_m\%$ 와 chemical shift의 차이를 Fig. 6 및 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 6에서 나타낸 $Q_m\%$ 를 비교해보면, 금속첨가물 중 Zn, Sn, In의 경우 순수한 실리카매트릭스의 Q₄, Q₃와 큰 차이를 나타내지 않았지만, Ag, Ni가 첨가된 실리카 건조겔은 순수한 실리카에 비해 Q₄는 커지고, Q₃는 작아졌으며, Q₂의 경우도 Ag와 Ni에서 실리카 단일상과 큰 차이를 나타냈다. Fig. 7에서 chemical shift를 비교한 결과 Q₄와 Q₃에서는 뚜렷한 차이가 관찰되지 않았지만, Q₂에서는 In, Ag, Ni이 첨가된 실리카 겔의 chemical shift가 크게 관찰되었다.

Fig. 7의 결과에 의하면 Ag, Ni가 첨가된 실리카 겔에서 Q₄가 크게 나타나고 있다. Ag의 경우 앞선 XRD의 결과로부터 Ag이온 중 일부가 초기에 첨가되었던 AgNO₃의 형태로 재결합하여 존재하므로 졸겔 반응시 Si와 OH이온 간의 수화반응에 대한 간섭이 상대적으로 적어지므로 순수한 실리카에서보다 더 치밀한 네트워크 구조를 가질 수 있었던 것으로 판단된다. Ennas 등의 연구에 의하면 저온에서 금속염을 출발물질로 실리카 매트릭스에 Ni를 적용하는 경우 실리카의 졸겔반응에 영향을 줄 뿐 매트릭스와 Ni간의 결합이 발생하기 어려운 것으로 알려져 있다.⁷ 본 연구 결과 Ni는 실리카 매트릭스와 결합을 이루지 못하지만, 실리카 졸겔반응을 촉진하는 것으로 판단된다. Zn, Sn, In이 첨가된 실리카 겔에서 Q₂가 감소하고 Q₃가 증가하는 결과로부터 이러한 금속이온들이 저온에서의 졸겔 반응으로 인하여 Fig. 8(a)에서처럼 완전한 네트워크를 형성하지 못하고 있는 실리카 구조내에 Fig.8(b)에서처럼 분산되어 선형적인 실리카 사면체를 연결해 주는 역할을 하고 있는 것으로

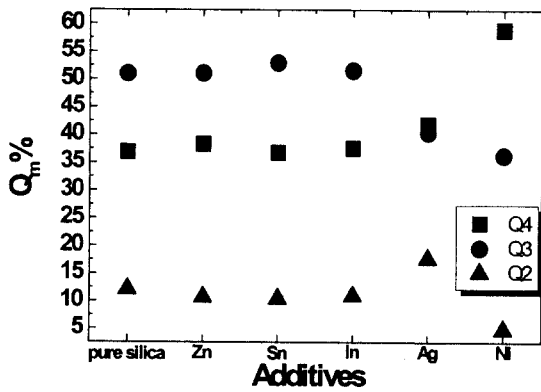


Fig. 6. Relative amount of Q_n species with different kind of metal additives.

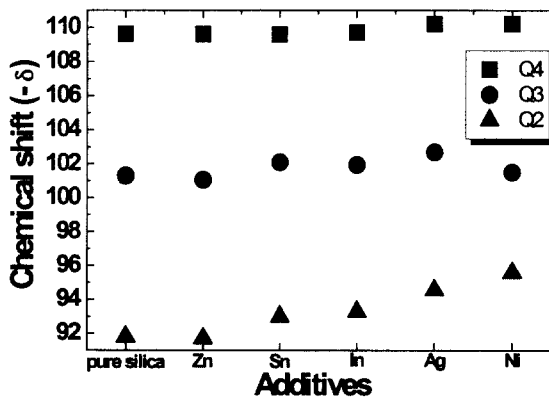
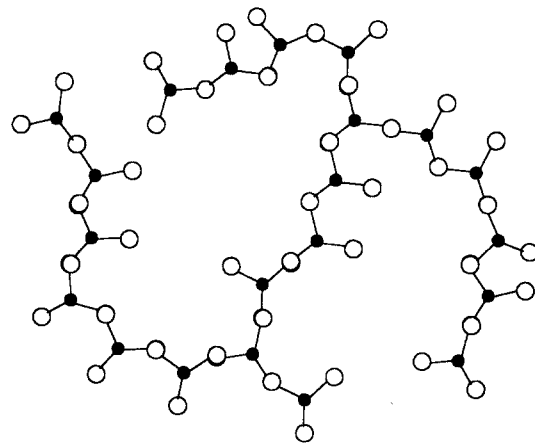


Fig. 7. Chemical shift of ²⁹Si NMR in SiO₂-MO system.

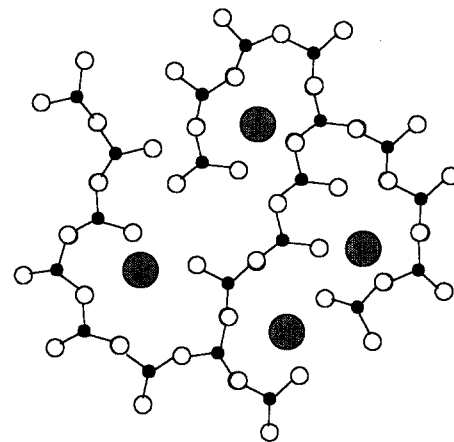
판단된다. Chemical shift의 발생은 첨가된 금속이온이 실리카 매트릭스의 형성에 영향을 주고 있음을 말해주는 것으로 보고되고 있다.¹⁷⁾ Fig. 7에 의하면 실리카 단일상과 Q_n %의 차이가 많이 날수록 chemical shift의 변화 또한 크게 나타남을 알 수 있다. 따라서 Ag, Ni이 첨가된 실리카 매트릭스에서 나타나는 Q₄, Q₂의 chemical shift는 실리카 형성을 위한 졸겔 반응이 이러한 금속이온에 의해 촉진되고 있음 말해준다.

4. 결 론

졸겔법에 의해 제조된 MO-SiO₂ 이성분계 실리카 겔에서 금속이온의 종류에 따른 실리카 매트릭스 구조의 변화를 분석한 결과, 첨가되는 금속이온의 종류에 따른 최종 실리카 매트릭스의 구조적인 차이를 확인할 수 있었다. 180°C 열처리 후 XRD peak을 관찰한 결과 AgNO₃를 출발물질로 사용했던 Ag-SiO₂ 겔에서 AgNO₃의 부분적인 재결정화가 나타났지만, 실리카 매트릭스와 첨가된 금속이온에 의한 결정질 상은 관찰되지 않았다. FT-IR 분석결과 첨가되는 금속이온 중 Zn, Sn, In은 Si-O-Si 대칭 진동에 의한 흡수 peak을 shift시키며 590 cm⁻¹에서 새로운 흡수 peak을 나타내어 Si-O-M의 결합 가능성을 보였다. ²⁹Si-NMR 관찰에 의해 Zn, Sn, In의 Q_n%는 SiO₂ 단일상에서의 결과와 큰 차이를 보이지 않아서, 실리카의 저온 졸겔



(a)



(b)

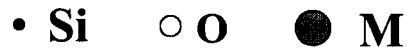


Fig. 8. Schematic representation a) silica matrix and b) MO-SiO₂ system.

반응에 영향을 미치지 않고 불완전한 네트워크를 갖는 선형적 실리카 구조 내에서 비가교 산소와 결합하며 존재하였다. Ag, Ni는 실리카 네트워크가 형성되는 과정에서 실리카 형성을 위한 졸겔반응의 촉매로서 작용하여, 이러한 금속이온이 첨가된 실리카 네트워크는 보다 치밀한 구조적 특성을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. A. H. Boonstra, T. P. M. Meeuwse, J. M. E. Baken and G. V. A. Aben, *J. Non-cryst. Solids*, **109**, 153 (1989).
2. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic press, San Diego, 1990.
3. R. K. Iler, *The Chemistry of silica*, A Wiley-Interscience Publication, 1979.

4. C. Flego, L. Carluccio, C. Rizzo and C. Perego, *Catalysis Communication*, **2**, 43 (2001).
5. J. L. Lakshmi, N. J. Ihasz and J. M. Miller, *J. Mole. Cat A*, **165**, 199 (2001).
6. N. Satyanarayana, X. Xie and B. Rambabu, *Mat. Sci. Eng.*, **B72**, 7 (2000).
7. G. Ennas, A. Mei, A. Musinu, G. Piccaluga, G. Pinna and S. Solinas, *J. Non-cryst. Solids*, **232**, 587 (1998).
8. S. Bruni etc, *Nanostructured Material*, **11** (5), 573 (1999).
9. C. Lin, J. A. Ritter, M. D. Amiridis, *J. Non-cryst. Solids*, **215**, 146 (1997).
10. H. Ishikawa, Y. Honjo, K. Watanabe, *Thin Solid Film*, **351**, 212-215 (1999).
11. H. Hanaoka, O. Ito, K. Kaneko, H. Kondo, *SID98 DIGEST*, 258 (1998).
12. H. Yoshino, K. Kamiya, and H. Nasu, *J. Non-Cryst. Solids*, **126**, 68-78 (1990).
13. R. M. Almeida, *J. Non-Cryst. Solids*, **106**, 347-358 (1990).
14. R. M. Almeida, T. A. Guiton and C. G. Pantano, *J. Non-cryst. Solids.*, **121**, 193-197 (1990).
15. E. Lippmaa, M. Magi, A. Samoson, G. Engelhardt and A. R. Grimmer, *J. Am. Chem. Soc*, **102**, 4889 (1980).
16. C. Cannas, M. Casu, A. Lai, A. Musinu and G. Piccaluga, *J. Mater. Chem*, **9**, 1765-1769 (1999).
17. M. Casu, F. C. Marincola, A. Lai, A. Musinu and G. Piccaluga, *J. Non-cryst. Solids*, **32-234**, 329 (1998).