

새로운 $Mg_2SnO_4:Mn$ 형광체의 광 발광 특성

김경남 · 정하균[†] · 박희동 · 김도진*

한국화학연구소 화학소재연구부

*충남대학교 재료공학과

(2001년 6월 2일 접수; 2001년 8월 1일 승인)

Photoluminescence Properties of Novel $Mg_2SnO_4:Mn$ Phosphor

Kyung Nam Kim, Ha-Kyun Jung[†], Hee Dong Park and Dojin Kim*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon 305-600, Korea

*Department of Materials Engineering, Chungnam National University, Taejon 305-769, Korea

(Received June 2, 2001; Accepted August 1, 2001)

초 록

새로운 형광체로 역스피넬 구조를 갖는 $Mg_{2-x}Mn_xSnO_4$ 조성을 선정하여 고상반응에 의하여 제조하였다. $Mg_2SnO_4:Mn$ 의 광 발광 특성이 147 nm 파장의 진공 자외선 여기하에 측정되었다. Mn의 첨가에 의하여 Mg_2SnO_4 형광체는 500 nm 파장에 발광 중심을 가지며 매우 높은 발광강도를 나타내었다. 이것은 스피넬 구조의 산소 사면체 배위에 위치하는 Mg 자리를 치환하여 들어가는 Mn^{2+} 이온의 4T_1 상태에서부터 6A_1 상태로의 에너지 전이에 의한 발광으로 해석되었다. 진공 자외선 여기하에 최대의 발광강도를 나타내는 Mn 활성제의 농도는 0.25 mol%이었고, 잔광시간은 10 ms 이하인 것으로 조사되었다.

ABSTRACT

A new $Mg_{2-x}Mn_xSnO_4$ phosphor with an inverse spinel structure was synthesized by the solid-state reaction technique. The photoluminescence properties of the $Mg_2SnO_4:Mn$ phosphors were investigated under 147 nm-vacuum ultraviolet ray excitation. The Mn-doped Mg_2SnO_4 phosphor exhibited high emission intensity with the spectrum centered at 500 nm wavelength. It was explained that the green emission in $Mg_2SnO_4:Mn$ phosphor has originated from energy transfer from 4T_1 to 6A_1 of Mn^{2+} ion at tetrahedral site of the spinel structure. The Mn^{2+} ion concentration exhibiting the maximum emission intensity under the excitation of 147 nm-vacuum ultraviolet ray was 0.25 mol%. And the decay time of the phosphor was shorter than 10 ms.

Key words : Phosphor, Mn activator, Green emission, Decay time, VUV PL

1. 서 론

최근 여러 형태의 평판 디스플레이(FPD)들이 많이 연구되고 있으며 특히 플라즈마 디스플레이 패널(PDP)에 관한 연구가 활발히 진행 중에 있다. PDP는 가스 방전 현상을 이용한 디스플레이로서 진공 자외선(VUV) 영역의 여기원(147 nm와 173 nm 파장)을 사용하여 형광체를 발광시켜 색을 구현하는 방식이다.¹⁾ 현재 상용화되어 있는 PDP용 형광체의 물성에 있어서 청색 형광체는 열화, 색도변화, 휘도 그리고 녹색 형광체는 잔광시간과 색순도, 적색 형광체의 경우에는 색순도에 대한 개선이 필요한 것으로 알려져 있다.²⁾ PDP에 이용되고 있는 녹색 형광체로는 Willemite 구조의 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체가 있다. 그러나 이 형광체는 발광 효율은 우수하나 반면에 잔광시간이 길고 색순도(color purity)가

좋지 않다는 단점이 있는 것으로 보고되어 있다.^{3,4)} $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 녹색 발광은 Mn^{2+} 이온의 d-궤도 전자의 4T_1 상태에서 6A_1 상태로 에너지가 전이되어 나타내게 된다. 이 전이는 스핀 선택규칙(spin selection rule)에 의하면 금지된 전이이기 때문에 이로부터 긴 잔광시간이 유래된다.^{3,5)} PDP에 사용하기 위해서는 일반적으로 형광체의 잔광시간이 10 ms 이하일 때가 좋은 것으로 알려져 있다.⁵⁾ 한편, 진공 자외선의 여기에 의해 $Zn_2SiO_4:Mn$ 이 최대의 발광강도를 나타내는 Mn의 농도는 2 mol%이다. 이때 발광 스펙트럼 상의 중심파장은 520 nm이며 잔광시간은 25 ms 정도로 매우 길다.^{5,6)} 그래서 PDP에 사용되는 $Zn_2SiO_4:Mn$ 은 잔광시간을 감소시키기 위하여 Mn의 농도를 8 mol% 이상으로 하여 유발되는 Mn과 Mn간의 교환상호작용에 의하여 10 ms 이하의 잔광시간을 얻게 된다.⁷⁾ 하지만 Mn의 농도가 높아짐에 따라 발광중심 파장은 525 nm로 긴 파장 영역으로 이동되어 색순도 상의 문제점이 나타나며 발광강도의 감

[†]Corresponding author : hakyun@kriect.re.kr

소도 수반된다.

한편, 디스플레이의 화소비율(적색:녹색:청색=3:6:1)에서 알 수 있듯이 녹색 형광체가 가장 큰 비중을 차지하며, 사람의 눈의 색 지각력이 녹색에 가장 민감하기 때문에 고효율, 고선명의 PDP를 제조하기 위해서는 녹색 형광체의 발광특성 향상이 반드시 필요하다. 형광체의 발광 효율을 향상시키는 방법으로는 새로운 모체 물질을 개발하거나 개선된 합성법을 사용하여 형광체를 제조하는 방법들이 이용되고 있다.⁸⁻¹¹⁾ 본 연구에서는 Mn 활성화제의 새로운 모체 물질로 역스피넬(inverse spinel) 구조를 갖는 Mg_2SnO_4 를 선정하여 녹색 발광 형광체를 제조하고자 하였다. 일반적으로 팔면체 배위를 차지하는 Mn은 강한 결정장(strong crystal-field)에 의하여 상온에서 발광하지 않으며, Mn이 사면체 배위를 차지하는 경우에 약한 결정장(weak crystal-field)에 의하여 Mn^{2+} 이온의 4T_1 에서 6A_1 으로의 에너지 전이에 의하여 실온에서 녹색 발광을 하게 된다.¹²⁾ Mg_2SnO_4 은 최근에 열에 안정한 캐패시터 등의 전자 세라믹스로 연구되어 왔다.¹³⁾ 그러나 Mg_2SnO_4 가 아직까지 형광체로의 응용이 보고된 적이 없으며, Mn이 도핑된 형광체로의 발광특성에 관한 보고는 처음인 것으로 여겨진다. Mg_2SnO_4 스피넬은 Mg^{2+} 이온의 반이 산소 사면체 배위의 중심에 자리하고 나머지 반의 Mg^{2+} 이온과 모든 Sn^{4+} 이온들이 산소 팔면체 자리를 점유한다. 이 모체에 Mn이 첨가될 때, Mn^{2+} 이온은 이온반경의 차이와 산화상태를 고려할 때 Mg^{2+} 자리를 점유하게 될 것이다.¹⁴⁻¹⁶⁾ 따라서 사면체 자리의 Mg^{2+} 을 치환하여 들어가는 Mn^{2+} 이온에 의해 녹색 발광이 얻어질 수 있다.

본 연구에서는 Mn 활성화제의 새로운 모체로 Mg_2SnO_4 스피넬을 선정하여 고상 반응에 의해 $Mg_2SnO_4:Mn$ 녹색 형광체를 제조하였다. 합성된 형광체에 대하여 분말의 제조조건에 따른 형광체의 특성 및 발광특성을 조사하였다. 147 nm의 진공 자외선 여기에 의한 발광강도의 측정으로부터 최대의 발광강도를 나타내는 활성화제 최적농도를 조사하였고, 그 발광특성이 상용의 PDP용 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체와 비교되었다.

2. 실험방법

일반적인 고상 반응에 의하여 $Mg_2SnO_4:Mn$ 형광체를 제조하였다. 출발원료로 MgO , SnO_2 및 MnO 를 사용하여 마노 유발에서 에탄올을 용매로 하여 혼합하고 80°C의 온도로 유지시킨 오븐에서 2시간 동안 건조하였다. 이 혼합물을 1,200°C의 온도로 공기분위기 중에서 열처리한 후, 다시 2% 수소 기체와 98%의 질소 기체의 혼합 기체를 흘려주면서 950°C에서 환원 열처리하여 형광체를 합성하였다. 제조된 형광체의 결정성을 확인하기 위하여 Cu K α 선을 사용하여 Rikaku DMAX-33 X선 회절 분석기로 결정상을 확인하였다. 진공 자외선의 여기에 의한 형광체의 가시영역에서

의 발광특성은 실온에서 D_2 램프로 여기시켜 400 nm에서 700 nm의 영역까지 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서 공기 분위기에서 열처리된 $Mg_2SnO_4:Mn$ 형광체 분말은 분홍색을 갖게 된다. 분말의 이러한 색은 더 높은 산화상태에 있는 Mn 이온의 존재를 시사하는 결과이다. 이 분말을 환원 처리할 경우에, 5% 이상의 수소 농도를 갖는 질소와의 혼합기체 분위기에서는 Mn 성분과 함께 Sn 성분까지도 환원됨으로써 회색 또는 흑색에 가까운 분말들이 얻어졌다. 이러한 분말들은 자외선 또는 진공 자외선 여기하에서 발광특성을 거의 나타내지 않았다. 수소 기체의 농도를 2% 이하로 하여 환원 처리할 경우에 제조되는 형광체 분말이 흰색을 띠는 것으로부터 Mn 이온의 산화 상태가 Mn^{2+} 로 존재한다는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Sn 성분은 환원되지 않으면서 Mn 성분만이 환원된 형광체 분말을 얻었음을 시사한다. 따라서 모든 $Mg_2SnO_4:Mn$ 형광체의 환원 처리는 2% 이하의 수소 분위기 중에서 실행되었다.

공기 및 환원 분위기 중에서 열처리된 형광체 분말의 X선 회절 패턴을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)와 같이 공기 분위기 중에서 1,200°C로 3시간 동안 열처리한 분말은 Mg_2SnO_4 상이 주상이지만 이와 함께 SnO_2 상의 (110) 면의 회절에 기인하는 피크가 관찰된다. Mg_2SnO_4 상의 형성에 관하여 Chang과 Kaldon은 산화물 원료들을 혼합하여 1,100°C의 온도에서 400시간 동안 열처리하여 Mg_2SnO_4 를 합성하였다고 보고하였다.¹⁷⁾ 또한, 최근에 Azad는 1,000°C와 1,200°C에서 각기 12시간 동안 두 단계로 열처리 하였음에도 적은 양의 SnO_2 상이 관찰되었음을 보고하였다.¹³⁾ 따라서 본 실험 결과와 함께 그러한 보고들로부터 Mg_2SnO_4 단일상을 얻기 위해서는 공기 분위기 중에서 매우 오랜 열처리 시간이 필요하다는 것을 알 수 있다. 그러나

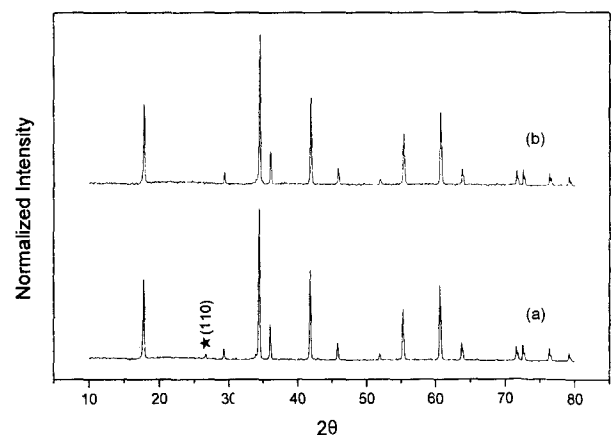


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $Mg_2SnO_4:Mn$; (a) fired at 1200°C/3 h in air and (b) then reduced at 950°C/2.5 h.

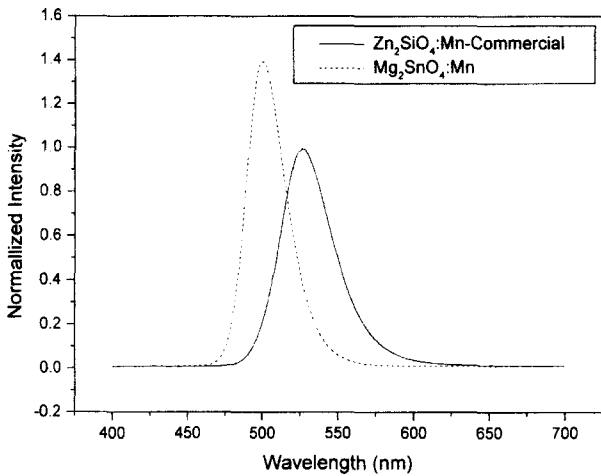


Fig. 2. VUV-PL emission spectra of Mg_{2-x}SnO₄:Mn_x (x = 0.0025) and commercial Zn₂SiO₄:Mn.

Fig. 1(b)에서 볼 수 있는 바와 같이 공기 분위기에서 1,200°C로 열처리한 후에 950°C에서 환원 처리까지 실행된 분말의 경우에는 SnO₂상이 존재하지 않는 Mg₂SnO₄ 단일상이 형성된 것을 확인 할 수 있다. 이것은 환원 처리에 의하여 분말시료가 1.3%의 무게 감소를 나타내는 것으로부터 미량 존재하던 SnO₂가 어닐링 과정을 통하여 휘발하기 때문인 것으로 추정된다. 이러한 결과는 산화 분위기에서 열처리한 후 환원 분위기에서 재 열처리함으로써 Mg₂SnO₄ 단일상을 얻기 위한 열처리 시간을 단축시킬 수 있음을 의미한다.

Fig. 2에 147 nm 파장의 진공 자외선 여기하에 0.25 mol%의 Mn이 함유된 Mg₂SnO₄:Mn 형광체의 발광 스펙트럼과 상용의 Zn₂SiO₄:Mn 형광체의 발광 스펙트럼을 비교하여 나타내었다. 스펙트럼에서 확인할 수 있는 것처럼 Mg₂SnO₄:Mn의 발광은 500 nm의 발광중심을 갖는 청색 영역에 가까운 녹색 발광을 하게 되는데 이것은 Zn₂SiO₄:Mn 형광체의 녹색 발광과 같이 전형적인 산소 사면체 중심에 위치한 Mn²⁺ 이온의 ⁴T₁에서 ⁶A₁으로의 에너지 전이에 의한 것으로 해석된다.³⁻⁵⁾ 한편, 발광강도의 관점에서는 0.25 mol%의 Mn 활성제가 도핑된 Mg₂SnO₄ 형광체가 상용의 Zn₂SiO₄:Mn 형광체보다 매우 높은 발광강도를 보여주고 있다. 반면에 상용 Zn₂SiO₄:Mn 형광체와 Mg₂SnO₄:Mn 형광체의 발광중심파장을 비교하여 보면 상용 Zn₂SiO₄:Mn의 발광중심파장은 525 nm로 녹색 색순도가 상대적으로 양호하나 제조된 Mg₂SnO₄:Mn 형광체의 발광중심파장은 500 nm로 청색 영역에 인접하여 녹색 색순도가 좋지 않은 것으로 여겨진다. 두 개의 형광체가 같은 Mn 활성제를 함유하고 있지만 녹색 발광의 중심 파장에 있어서 큰 차이를 보이는 것은 일차적으로 모체들의 결정학적 환경이 서로 달라 Mn²⁺ 이온이 치환하여 들어가는 산소 사면체 중심에 형성되는 결정장의 차이에 기인하는 것으로 판단된다. 진공 자외선에 의한

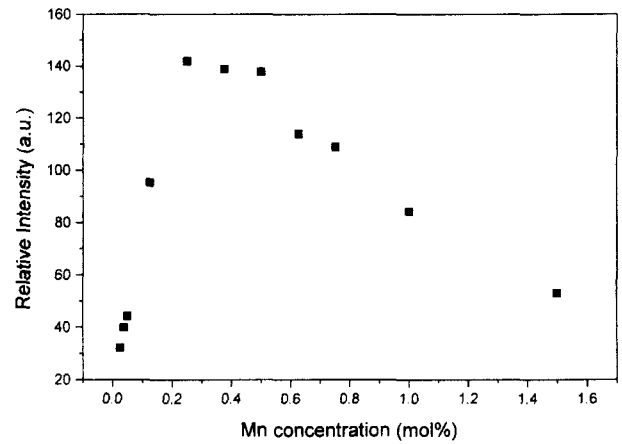


Fig. 3. Emission intensity changes of Mg_{2-x}SnO₄:Mn_x on the various Mn concentration.

여기하에서 최대의 발광강도를 나타내는 Mn의 도핑 농도를 확인하기 위하여 Mn의 첨가량을 0.02 mol%로부터 1.5 mol% 까지 변화시키면서 발광강도를 측정하여 Fig. 3에 제시하였다. 그림에서 관찰할 수 있는 것과 같이, Mn의 낮은 농도 영역에서는 Mn의 첨가량과 함께 발광강도가 급격히 증가하다가 0.25 mol%의 농도에서 최대의 발광강도를 나타내고, 이후에는 Mn 농도의 증가와 함께 발광강도가 점차 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 Mg₂SnO₄:Mn 형광체에서 Mn의 도핑량이 0.25 mol% 이상이 되면 농도 소광(concentration quenching) 현상에 의해 발광강도가 감소하는 것으로 설명된다.³⁾ 전술한 바와 같이 실제 PDP에 이용되고 있는 Zn₂SiO₄:Mn 녹색 형광체의 경우에는 147 nm의 진공 자외선 여기에 의해 농도 소광 현상을 나타내는 Mn의 농도가 2 mol%이다. 따라서 Mg₂SnO₄:Mn 형광체가 Zn₂SiO₄:Mn 보다 활성제인 Mn이 훨씬 낮은 농도에서 최대의 발광강도를 보여주고 있음을 알 수 있다.

잔광시간을 조사하기 위하여 최대의 발광강도를 나타내는 0.25 mol%의 Mn이 도핑된 Mg₂SnO₄ 형광체와 상용의 Zn₂SiO₄:Mn 형광체의 잔광곡선(decay curve)을 측정하여 Fig. 4에 도시하였다. 잔광곡선으로부터 Mg₂SnO₄:Mn 형광체와 상용 Zn₂SiO₄:Mn 형광체의 잔광시간($\tau_{10\%}$)이 두 형광체에서 거의 유사하게 10 ms 이하임을 확인할 수 있다. 이와 같은 잔광시간은 PDP용 청색 및 적색 형광체의 활성제로 이용되는 희토류 활성제가 도핑된 산화물계 형광체들의 잔광시간이 ns 영역임을 고려하면 상대적으로 매우 길다. 앞에서 설명된 것처럼 Mn의 녹색 발광은 결정 내에서 Mn 이 4개의 산소 원자와 사면체를 이룬 결정장에서 Mn²⁺ 이온의 ⁴T₁→⁶A₁의 전이에 의해 초래된다. 이 전이는 스핀 선택규칙(spin selection rule)에 따르면 금지된 전이이다. 이것이 Mg₂SnO₄:Mn와 Zn₂SiO₄:Mn 녹색 형광체가 상대적으로 긴 잔광시간을 갖는 직접적인 원인으로 작용할 것으로 판단된다. 한편, Mg₂SnO₄:Mn 형광체의 Mn 농도가 0.25 mol%로 상용 형

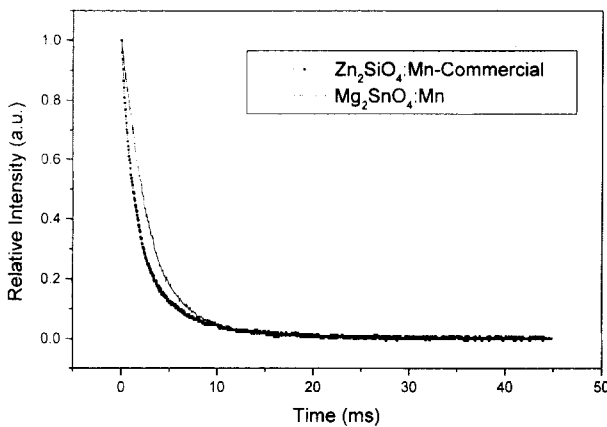


Fig. 4. Decay curves of $Mg_{2-x}SnO_4:Mn(x=0.0025)$ phosphor and commercial $Zn_2SiO_4:Mn$.

광체의 8 mol% 보다는 매우 적은 양임에도 불구하고 비슷한 잔광시간을 나타내는 것을 확인 할 수 있다.

$Mg_2SnO_4:Mn$ 형광체와 상용의 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 발광특성을 비교하였을 때, Fig. 3에서 확인된 바와 같이 $Mg_2SnO_4:Mn$ 형광체의 경우에 상대적으로 낮은 Mn의 농도에서 농도 소광 현상이 일어나고 있으며, 또한 Fig. 4에서처럼 상대적으로 매우 낮은 농도임에도 불구하고 유사한 잔광시간을 보이고 있다. 이러한 차이는 모체인 Mg_2SnO_4 의 결정 구조로부터 기인되는 것으로 볼 수 있다. Mg_2SnO_4 는 역스피넬 구조를 가지고 있다. 스피넬 구조에서 산소 사배위 중심(M_4)과 산소 팔배위 중심(M_6) 사이의 거리가 상대적으로 가까우며 사면체 중심-산소-팔면체 중심(M_4-O-M_6)이 형성하는 각도가 크기 때문에, 산소 사면체 중심 이온과 산소 팔면체 중심 이온들 간에 가장 강한 상호작용(super exchange interaction)이 있게 된다.¹⁸⁾ 이 형광체에서 Mg를 교체하여 들어가는 Mn 이온들도 산소 사면체 중심과 산소 팔면체 중심 모두에 치환이 가능하다. 즉, 산소 사면체 중심에 있는 발광성(emitting) Mn 이온과 산소 팔면체 중심에 위치하는 비발광성(non-emitting) Mn 이온들 간의 교환 상호작용에 의해 낮은 농도에서 농도 소광 및 짧은 잔광시간을 나타내는 것으로 해석할 수 있다.

4. 결 론

역스피넬 구조를 가지고 있는 Mg_2SnO_4 모체에 Mn을 활성제로 하는 새로운 녹색 형광체를 공기 분위기에서 1,200°C에서 열처리한 후 2% 이하의 수소 분위기 중에서 950°C에서 환원 처리하여 제조하였다. $Mg_2SnO_4:Mn$ 형광체는 발광 중심파장이 500 nm인 청색 영역에 가까운 녹색 발광을 나타내었다. 이 형광체의 녹색 발광은 스피넬 구조에서 산소 사배위 자리에 위치하는 Mg^{2+} 를 치환하여 들어가는 Mn^{2+} 이온의 4T_1 상태에서 6A_1 상태로의 에너지 전이에 의한 발

광으로 해석되었다. $Mg_2SnO_4:Mn$ 형광체는 147 nm의 진공 자외선으로 여기될 때 PDP용 상용의 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체보다 발광강도 면에서 우수하였으며 또한 0.25 mol%의 낮은 Mn 농도에서 10 ms 이하의 짧은 잔광시간을 나타내었다. 이와 같은 특성에 의하여 $Mg_2SnO_4:Mn$ 은 녹색 형광체로 응용 가능성이 있으나 실제로 PDP용 녹색 형광체로 이용되기 위해서는 보다 좋은 색순도를 나타내도록 발광 중심파장을 장파장 영역으로 이동시키는 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 국가지정사업에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. S. Shionoya and W. M. Yen, "Phosphor Handbook," 623-636, CRC Press (1998).
2. 문성인, 신용윤, 허영덕, 김유혁, 공명선, "플라즈마디스플레이(Plasma Display Panel)용 형광체," 화학세계, **37**(6), 26-31 (1997).
3. C. R. Ronda and T. Amrein, "Evidence for Exchange-induced Luminescence in $Zn_2SiO_4:Mn$," *J. Lumin.*, **69**, 245-248 (1996).
4. C. Barthou, J. Benoit and P. Benalloul, "Mn²⁺ Concentration Effect on the Optical Properties of $Zn_2SiO_4:Mn$ Phosphors," *J. Electrochem. Soc.*, **141**(2), 524-528 (1994).
5. A. Morell and N. E. Khiati, "Green Phosphors for Large Plasma TV Screens," *J. Electrochem. Soc.*, **140**(7), 2019-2022 (1993).
6. B. Y. Seong, C-H. Han, H. D. Park and D. S. Kim, "Preparation and Luminescence Properties of $Zn_2SiO_4:Mn,Al$ Green Phosphors by Sol-gel Technique," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38**(4), 337-342 (2001).
7. K-S. Sohn, B. H. Cho and H. D. Park, "Photoluminescence Behavior of Manganese-doped Zinc Silicate Phosphors," *J. Am. Ceram. Soc.*, **B2**(10), 2779-2784 (1999).
8. H-K. Jung, D-S. Park and Y. C. Park, "Preparation and EPR Characteristics of $ZnGa_2O_4:Mn$ Phosphor," *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **19**(12), 1320-1325 (1998).
9. H-K. Jung, K-S. Sohn, B. Y. Sung and H. D. Park, "High Luminance $Zn_2SiO_4:Mn$ Phosphor Prepared by Homogeneous Precipitation Method," *J. Information Display*, **1**(1), 35-41 (2000).
10. B. Y. Sung, H-K. Jung, H. D. Park and D. S. Kim, "Synthesis and Characterization of High Luminance $Zn_2SiO_4:Mn$ Phosphors," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**(8), 774-780 (2000).
11. K. H. Lee, B. H. Lee, K. H. Nam and J. Y. Lee, "The Study on the Preparation of Fluorescence Willemite Powders by Hydrothermal, Wet and Solid State Reaction," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28**(1), 74-78 (1991).
12. D. T. Palumbo and J. J. Brown, Jr., "Electronic States of

- Mn^{2+} -activated Phosphors," *J. Electrochem. Soc.*, **117**(9), 1184-1188 (1970).
13. A. M. Azad and L. J. Min, "Mg₂SnO₄ Ceramics, I. Synthesis-processing-microstructure Correlation," *Ceram. International*, **27**, 325-334 (2001).
 14. J. B. Goodenough and A. L. Loeb, "Theory of Ionic Ordering, Crystal Distortion and Magnetic Exchange due to Covalent Forces in Spinel," *Phys. Rev.*, **98**(2), 391-408 (1954).
 15. E. J. W. Verwey and E. L. Heilmann, "Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structure," *J. Chem. Phys.*, **15**(4), 174-180 (1946).
 16. S. Greenwald, S. J. Pickart and F. H. Grannis, "Cation Distribution and g Factors of certain Spinel Containing Ni⁺⁺, Mn⁺⁺, Co⁺⁺, Al⁺⁺⁺, Ga⁺⁺⁺ and Fe⁺⁺⁺," *J. Chem. Phys.*, **22**, 1597-1600 (1954).
 17. L. L. Y. Chang and R. C. Kaldon, "Phase Relations in the Systems Magnesium Oxide-Zinc Oxide-Tin(IV) Oxide, Nickel(II) Oxide-Tin(IV) Oxide, and Magnesium Oxide-Nickel (II) Oxide-Tin(IV) oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 275-277 (1976).
 18. F. S. Galasso, "Structure and Properties of Inorganic Solids," p. 218, Pergamon Press (1970).