

SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃-RO-Na₂O계 유리의 전기저항에 미치는 수식체의 영향

김대기 · 김철영

인하대학교 무기재료공학과
(1996년 1월 26일 접수)

Effects of Modifiers on the Electrical Resistivity of SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃-RO-Na₂O Glasses

Dae Ki Kim and Cheol Young Kim

Dept. of Ceram. Eng., Inha Univ.

(Received January 26, 1996)

요 약

세라믹 기판에 입히는 세라믹 유약의 전기저항특성은 후막, 막막 회로에서 중요한 역할을 한다. 본 연구에서는 세라믹 유약으로 사용되는 SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃-RO-Na₂O 유리에서 유리수식체가 전기 저항성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 무 알칼리 유리에서는 2가 금속이온이 전기 전도 운반자가 되며 이때 전기 전도는 2가 금속 이온의 크기가 커질수록 증가하게 되는데 이는 산소 이온-2가 금속 이온간의 결합강도가 약화되기 때문이다. 한편 Na₂O가 포함된 유리에서는 Na⁺ 이온이 전기 전도 운반자이고 이 때의 이온 전도는 2가 금속 이온의 크기가 커질수록 감소하게 되는데 이는 2가 금속 이온의 크기가 커질수록 Na⁺ 이온의 이동을 효과적으로 방해하기 때문이다. 그리고 Na₂O의 첨가량 변화에 따라 유리 형성체인 B₂O₃, Al₂O₃의 배위수를 바꾸어줌으로써 Na⁺ 이온의 전도는 3단계로 전기저항 특성을 나타내었다.

ABSTRACT

The electrical resistivity of the ceramic glaze coated on ceramic substrate plays an important role on the characteristics of the thick and thin film electrical circuits. In this study the effects of the various modifiers on the electrical resistivity were examined in SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃-RO-Na₂O (RO=CaO, SrO, BaO, PbO) glass system. In alkali free glasses, where divalent cations are responsible for electrical conduction, the electrical conductivity of the glasses increased with the ionic size of divalent cations due to the decrease in the bond strength between oxygen and divalent cation. In Na₂O containing glasses, however, where Na⁺ ion is responsible for electrical conduction, the ionic conductivity decreased with the ionic size of divalent cations because the blocking effect of the cations on Na⁺ ion movement increased with larger divalent cations. Na⁺ ionic conduction also depended on the glass structure relaxation due to the coordination number changes of B₂O₃ and Al₂O₃, which varied with the Na₂O content in the glass.

Key words: Ionic conduction, Ceramic glaze, Alkali free glass, Ionic size, Bond strength

1. 서 론

집적회로의 세라믹 기판에서 표면요철을 없애기 위하여 기판표면에 유리를 피복하여 평활도를 높일 수 있다. 이 경우 후막, 박막 등 모든 회로는 유약에 접촉하기 때문에 전기저항이 높고 화학적으로 안정한 유리를 택해야 한다¹⁾.

세라믹 유약의 특성을 연구하기 위하여는 유리 자체에 대한 지식이 요구된다. 유리를 형성하는 산화물 중에서

유리형성체인 SiO₂는 유리구조내에서 [SiO₄] 단위로 존재하여 높은 전기 비저항을 나타내고, 유리 형성체이면서 용제 역할을 하는 B₂O₃는 유리 조성에 따라 [BO₃], [BO₄] 단위를 갖는다. Al₂O₃는 유리의 중간체로 스스로는 유리를 형성하지 못하지만 다른 성분과 함께 존재하면 유리 형성체 역할을 하고 이것도 유리조성에 따라 [AlO₄], [AlO₅] 단위로 존재한다²⁾.

대부분의 알칼리 산화물이나 2가 금속 산화물은 유리 구조내에서 망목수식체 역할을 한다. 알칼리 산화물은

규산염유리내에서 가교산소로 존재하는 O²⁻ 이온(Si-O-Si)에 접근하여 비가교산소를 만들어 망목구조를 붕괴시킨다. 즉 이들 알칼리 산화물은 유리의 결합력을 약화시킴으로서 연화점의 감소 및 열팽창계수의 증대를 초래한다. 특히 알칼리 산화물의 첨가로 인하여 전기저항은 크게 감소하게 된다.

유리구조내 2가 금속 산화물도 대부분 유리 망목수식체 역할을 하여서 비가교 산소를 형성한다. 그러나 이 비가교결합은 알칼리 이온 산소이온 사이의 비가교 결합보다는 강하다. 이들 2가 금속 이온의 이온반경이 증가함에 따라 이온장강도(cationic field strength)는 점차 감소하며, 산소와의 전자전화력 차이의 증가에 따른 이온 결합성의 증가 및 배위수의 증가로 인하여 산소와의 결합력은 약화된다²³⁾.

현재까지 보고된 세라믹 유약의 조성에 대한 연구에서는 이들 유리형성 산화물들이 유리의 물성에 미치는 현상들에 대하여 체계적으로 구명되어 있지 않고, 특히 2가 금속 산화물 및 알칼리 산화물의 변화에 따른 전기적 성질에 대한 고찰이 부족하다^{4,6)}.

따라서 본 연구에서는 세라믹 유약의 조성중 유리의 망목수식체로 작용하는 산화물들이 전기적 성질에 미치는 영향을 알기 위하여 1) SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃-RO계 무알칼리 유리에서 RO 대신 다양한 2가 산화물(CaO, SrO, BaO, PbO)을 첨가했을 때 이들 산화물이 유리의 전기저항성에 미치는 영향과, 2) Na₂O를 포함한 유리에서 이들 2가 산화물이 전기저항성에 미치는 영향, 그리고 3) SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃-CaO계 유리에서 Na₂O의 양 변화가 전기적 저항에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 유리의 용융 및 시편의 제작

세라믹 유약(ceramic glaze)의 조성중 Na₂O의 유무에 따라 2가 금속이온의 이온반경 변화에 따른 유리의 전기저항성과 Na₂O의 증가에 따른 전기저항성 변화를 연구하기 위해 3개의 집단으로 나누어 Table 1과 같은 유리 조성을 배하였다.

본 실험에서 사용한 유리의 조성은 무알칼리 세라믹 유약으로 이용되는 조성¹¹⁾ 중 55% SiO₂, 5% Al₂O₃, 5% B₂O₃, 35% RO 중에서 RO 대신 CaO, SrO, BaO, PbO를 첨가시킨 유리조성군(A series)과, 이들 유리에서 각각의 2가 산화물(CaO, SrO, BaO, PbO)중에서 10몰%를 Na₂O로 치환 첨가시킨 유리조성군(B series)와 CaO 대신 Na₂O를 0~20몰%까지 단계적으로 치환 첨가시킨 유리

Table 1. Glass Composition of Ceramic Glaze

A-series (mole%)				
SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	RO(CaO, SrO, BaO, PbO)	
55	5	5	35	

B-series (mole%)				
SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	RO(CaO, SrO, BaO, PbO)	Na ₂ O
55	5	5	25	10

C-series (mole%)					
Sample No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O
C-0N	55	5	5	35	0
C-2N				33	2
C-4N				31	4
C-6N				29	6
C-8N				27	8
C-10N				25	10
C-15N				20	15
C-20N				15	20

조성군(C series) 등 3가지 종류에 대하여 실험을 수행하였다.

유리를 제조하기 위한 원료로는 각각 일급시약으로 SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃, CaCO₃, SrCO₃, BaO, Na₂CO₃ 등을 사용하였으며 이들 원료를 Table 1과 같은 조합비로 칭량하여 잘 혼합한 후 조성에 따라 1,250~1,540°C 사이에서 3시간동안 용융한 후 스텐레스판 위에 부어 냉각시켰다. 균질한 유리를 얻기 위하여 1차 용융한 이들 유리를 알루미늄 유발에서 분쇄후 다시 2차 용융하여 흑연 볼드에 부어 성형하였다. 그리고 각 조성의 유리를 전기점에 가까운 온도에서 열처리후 서냉하여 본 실험의 시편을 준비하였다.

2.2. 전기비저항 측정

디스크 형태의 유리시편 양면을 1 μm의 알루미늄 분말로 연마하여 직경이 25 mm, 두께가 2 mm 크기로 시편을 준비하였다. 전기비저항 측정은 원통형 전기전도도 측정로를 밀도 제작하여 사용하였으며 온도측정은 K-열전대(TC)를 사용하였다. 전극의 연결은 ASTM D 150-87⁶⁾의 규격에 따라 직경이 한면에는 21 mm인 원형(D₃), 다른 면에는 직경이 14 mm인 원형(D₂)과 그 주위에 내경(D₁)이 17 mm이면서 외경(D₄)이 21 mm 둥근환 모양으로

금 코팅을 하여 표면전도를 막기 위한 접지를 연결하였다. 이때 전기비저항의 측정에는 Yokogawa Hewlett Packard사의 High Resistance Meter를 사용하였으며 측정 전압은 DC 25V로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 2가 산화물이 무알칼리 유리의 전기저항에 미치는 영향

55% SiO₂ 5% Al₂O₃ 5% B₂O₃ 35% RO (몰-%)계 무알칼리 알루미늄나 붕규산염 유리에서 RO 대신 CaO, SrO, BaO, PbO 등을 각각 첨가했을 때 이들 2가 산화물이 유리의 전기저항성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 각 시편에 대한 D.C. 전기저항을 50~500°C 사이에서 측정하여 Fig. 1에 나타내었다.

150°C에서 측정한 이들 유리의 전기비저항을 비교해 보면 2가 산화물중 CaO를 함유한 유리의 경우 $8.5 \times 10^{10} \Omega \cdot m$ 의 전기비저항을 나타내고, BaO를 함유한 경우 $3.3 \times 10^{10} \Omega \cdot m$ 로 감소하였다. 그리고 PbO를 함유한 경우 전기비저항값은 $1.3 \times 10^8 \Omega \cdot m$ 로 크게 감소하였다. 이들 유리에서 온도의 증가에 따른 전기비저항은 비교적 일정하여 CaO의 경우 약 395°C 정도 온도를 올려도 작은 변화폭만 나타났고 SrO와 BaO 역시 355°C와 300°C까지

비교적 작은 폭으로 감소함을 나타내고 있어 알칼리 산화물을 함유하지 않을 경우 비교적 고온에서도 전기비저항은 안정한 값을 보였다.

이온전도는 임의의 전기장하에서 안정위치에 있는 한 이온이 포텐셜 장벽을 넘어 일정한 위치로 떨어져 있는 동등 안정위치로 옮겨갈 때 운반한 전하량을 말하며 대개 이온의 원자가, 단위전하, 이온의 진동수 및 단위 면적당 유동 가능한 이온의 수에 의존하게 된다⁷⁾. 그리고 유리에서의 이온전기전도의 경우 망목구조내 이온의 결합력의 세기(망목수식체이온과 산소와의 결합력)와 이온의 크기에 의존하게 된다. 따라서 크기가 작고 결합력이 약한 알칼리족 산화물이 첨가될 경우 유리에서의 전기전도는 비교적 쉽게 일어나게 된다⁸⁾.

그러나 알칼리 산화물이 없는 유리에서는 이온전기전도가 2가 양이온의 유동으로 일어난다고 생각된다. 따라서 이들 2가 양이온이 움직이기 쉽도록 유리의 구조가 바뀌면 전기비저항은 크게 떨어진다. 결국 BaO나 PbO 등 높은 원자번호의 2가 산화물을 함유한 유리에서는 연화점의 결과⁹⁾처럼 이온반경의 증가에 따라 2가 양이온-산소이온간의 결합력이 약화되어 일정한 전기장하에서 이온이동에 필요한 활성화에너지는 감소하게 되므로 전기비저항이 크게 감소한다고 생각한다.

3.2. 2가 산화물이 Na₂O를 포함한 유리의 전기저항성에 미치는 영향

55% SiO₂ 5% Al₂O₃ 5% B₂O₃ 10% Na₂O 25% RO (몰-% ; RO=CaO, SrO, BaO, PbO)와 같이 Na₂O가 포함된 알루미늄나 붕규산염 유리에서 2가 산화물이 유리의 전기저항성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 각 시편에 대한 D.C. 전기저항을 50~500°C 사이에서 측정하여 Fig. 2에 나타내었다.

Na₂O를 함유한 유리의 경우 무알칼리 유리와는 달리 2가 금속이온의 이온반경에 비례하여 전기비저항은 증가하였다. 즉, 150°C에서 BaO의 경우 $1.8 \times 10^8 \Omega \cdot m$ 의 비교적 높은 전기비저항을 나타내지만 SrO가 포함된 경우 $1.3 \times 10^8 \Omega \cdot m$, 그리고 CaO의 경우 $8.0 \times 10^7 \Omega \cdot m$ 를 나타내었다. 그리고 이들 저항값은 알칼리를 함유하지 않은 유리에 비하여는 10² 이상 낮은 전기비저항을 나타내었다. 한편 PbO의 경우 무알칼리 유리에서는 가장 낮은 전기비저항을 갖는 반면 10몰% Na₂O를 함유한 유리에서는 가장 높은 전기비저항값을 나타내어 150°C에서 $2.85 \times 10^8 \Omega \cdot m$ 으로 알칼리리튬 산화물에 비하여 높은 전기비저항을 나타내었다.

유리구조내에서 알칼리 이온이나 2가 금속이온은 비

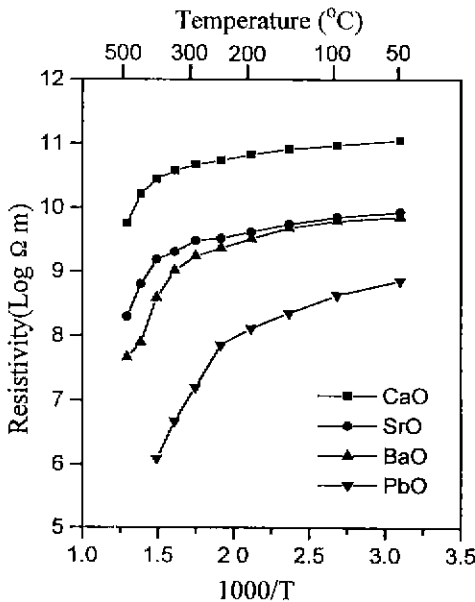


Fig. 1. Electrical resistivity versus reciprocal temperature for alkali free glasses.

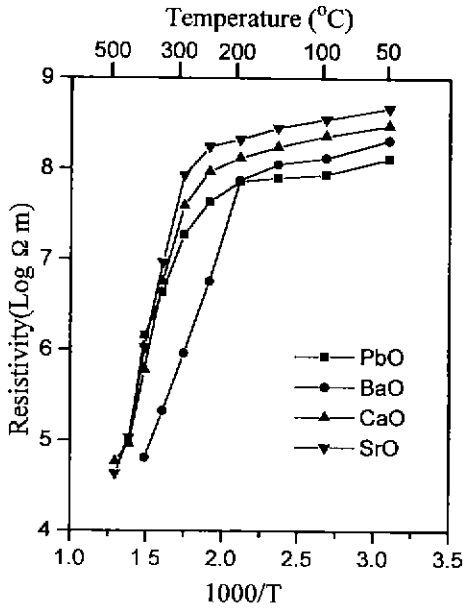


Fig. 2. Electrical resistivity versus reciprocal temperature for 10 mole% Na₂O containing glasses.

가교산소를 만들면서 망목구조내의 빈자리에 위치하게 된다. 이때 2가 금속이온-비가교산소의 결합력이 알칼리 이온-비가교산소의 결합력보다 월등히 높아서 전장이 절렸을 때 알칼리 이온의 유동도가 2가 금속이온의 유동도보다 훨씬 높다. 따라서 Na₂O를 함유한 유리에서의 전기전도는 주로 Na⁻ 이온의 유동에 따른 이온전도에 의해 이루어져 2가 양이온의 영향은 상대적으로 무시된다.

이때 2가 금속이온은 오히려 Na⁺ 이온의 유동을 막는 저지효과(blocking effect)를 나타나게 되는데 이는 2가 이온의 크기 및 2가 금속이온-비가교 산소의 결합력에 영향을 받는다⁸⁾. 일반적으로 2가 금속이온의 반경이 클수록 Na⁺ 이온의 유동을 효과적으로 방해하게 된다. 따라서 CaO가 포함된 유리의 Na⁺ 전도보다 BaO가 포함된 유리의 Na⁻ 전도가 낮게 된다. 한편 이때 Ca-O 결합력이 Ba-O 결합력 보다 커서 Na⁺ 이온전도에 대한 저지효과가 적기도 하다. Pb²⁺의 이온반경($r=1.2 \text{ \AA}$)이 Ba²⁺의 이온반경($r=1.35 \text{ \AA}$)보다 적는데도 불구하고 PbO가 포함된 유리에서의 Na⁺ 이온 저항이 큰 이유는 Pb-O의 결합력이 Ba-O 결합력보다 작아서 Na⁻ 이온 유동 저지효과가 크기 때문이다.

모든 조성의 유리에서 전기저항을 측정온도를 변화시키며 그래프화 한 결과(Fig. 1, 2) 전기비저항이 각각 어느 특정온도에서 급작히 변화했다. 이는 각 유리마다 이온의

Table 2. Electrical Resistivity Deflection Points for Alkali-free and Na₂O Containing Glasses (°C).

oxide	glass	alkali free	Na ₂ O containing
	glass	glass	glass
CaO		395	155
SrO		355	200
BaO		300	265
PbO		270	275

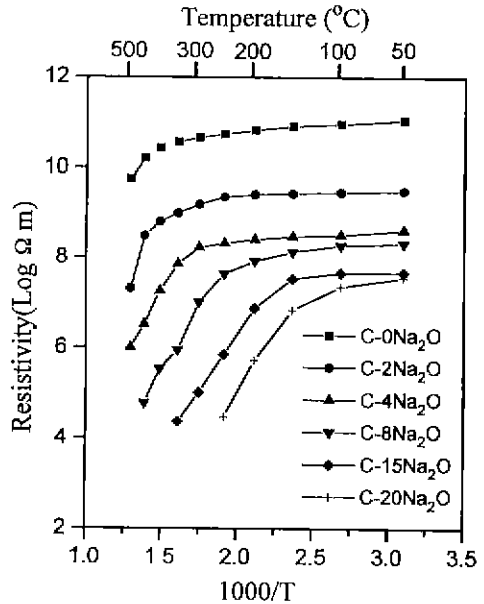


Fig. 3. Electrical resistivity versus reciprocal temperature for 55SiO₂ 5Al₂O₃ 5B₂O₃ (35-x)CaOxNa₂O glasses.

유동이 활발하게 되는 연화온도가 다르기 때문이며 이 굴곡온도를 Table 2에 나타내었다.

이 결과에서 Na₂O를 함유한 유리보다는 함유하지 않은 유리에서 기울기가 변하는 굴곡점이 고온에서 일어났으며 무알칼리 유리의 경우(이때 전기전도는 2가 금속이온에 의하여 발생) 2가 금속이온의 이온반경이 작을수록 그리고 2가 금속이온-비가교산소 결합력이 강해질 수록 굴곡온도가 고온에서 나타났다. 반면 10몰%의 Na₂O를 함유하는 유리의 경우(이때 전기전도는 Na⁺ 이온 이동에 의하여 발생) 2가 금속이온의 이온반경에 비례하여 굴곡점은 고온으로 이동하였으며 이는 2가 금속이온의 이온반경이 증가함에 따라 유동이온인 Na⁺ 이온의 유동에 대한 저지효과가 커지기 때문이다.

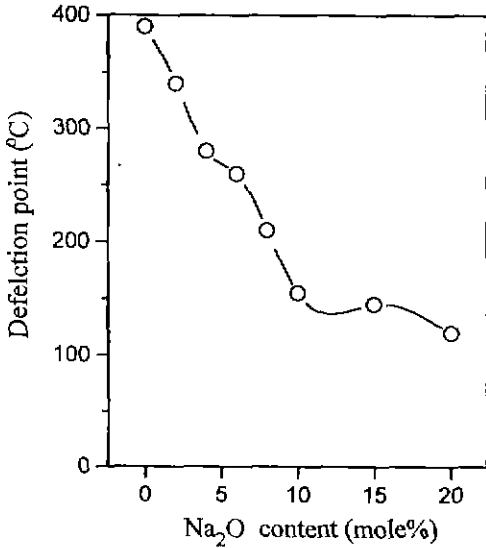


Fig. 4. Electrical resistivity deflection points for 55SiO₂ 5Al₂O₃ 5B₂O₃ (35-x)CaOxNa₂O glasses.

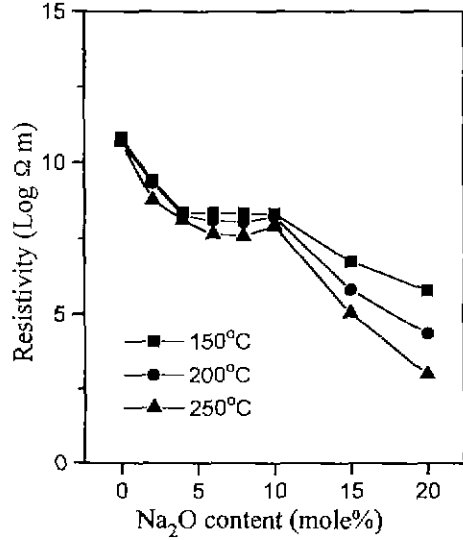


Fig. 5. Electrical resistivity for 55SiO₂ 5Al₂O₃ 5B₂O₃ (35-x)CaOxNa₂O glasses.

3.3. Na₂O의 양 변화가 유리의 전기저항에 미치는 영향

55% SiO₂ 5% Al₂O₃ 5% B₂O₃ 35% CaO (몰%)계 유리에서 CaO 대신 Na₂O를 20%까지 점진적으로 치환 첨가했을 때 온도변화에 따른 전기비저항을 Fig. 3에 나타내었다.

Na₂O를 CaO 대신 2몰% 또는 4몰% 치환하였을 때 150°C에서의 전기비저항은 무알칼리 유리의 8.5×10¹⁰ Ωm에서 각각 2.8×10⁹ Ωm, 2.8×10⁷ Ωm로 크게 감소하였다. 그러나 Na₂O의 양이 증가할수록 그 감소폭은 점점 줄어서 Na₂O의 치환첨가를 20몰%로 증가하여도 7.3×10⁶ Ωm 정도 되어 그 변화가 그리 크지 않았다.

소량의 Na₂O가 CaO 대신 치환 첨가되었을 때 이동하기 힘든 Ca²⁺ 이온대신 이동하기 쉬운 Na⁺ 이온이 비가고 산소 주위에 놓이게 되면서 전기비저항은 급속히 감소하게 된다. 그러나 Na₂O가 10몰% 이상 첨가 되었을 때는 전하 운반자(charge carrier)의 수가 증가하지만 유리구조의 약화가 그리 심하지 않아 전체적인 비저항의 감소속도가 둔화되는 것으로 생각된다.

이들 유리의 경우도 A, B series 유리에서와 같이 특정온도에서 온도에 따른 비저항 감소속도가 크게 증가하게 되는데 전기비저항이 갑자기 증가하는 그 골극은 도 변화를 Na₂O 양의 변화에 따라 그려보면 Fig. 4와 같다. Na₂O가 없을 때 그 골극온도는 395°C에서 10몰%의 Na₂O가 첨가 되었을 때 155°C로 감소하였으며 그

이상 첨가하였을 때는 큰 변화를 나타내지 않았다. 이는 Na₂O가 10몰% 이상 첨가 되었을 때는 유리구조의 약화가 그리 심하게 일어나지 않음을 나타내고 있다.

또한 CaO 대신 Na₂O의 양을 증가시키에 따라 150°C, 200°C, 250°C 온도에서 전기비저항변화를 Fig. 5에 나타내었다. 전기비저항은 모든 온도에서 Na₂O의 양이 4몰%까지 첨가될 때까지는 급속히 감소되었고, 4~10몰%까지는 거의 일정한 전기비저항을 갖으며, 다시 10몰% 이상 첨가됨에 따라 크게 감소하는 경향을 보였다.

B₂O₃, Al₂O₃가 포함된 유리에서 Na₂O의 양에 따라 B₂O₃, Al₂O₃의 구조가 다르게 나타나는 것으로 알려져 있다. 즉, Na₂O/B₂O₃의 비가 1일 때까지는 B₂O₃가 [BO₄] 단위로 존재하며 Na₂O가 그 이상 첨가되면 비가교산소를 만든다¹⁹⁾. Al₂O₃의 경우도 Na₂O/Al₂O₃의 비가 1일 때까지는 Al₂O₃가 [AlO₆] 단위로 존재하면서 Al이 수식체처럼 작용하게 된다. 그리고 그 비가 1 이상이면 과량의 Na₂O가 비가고 산소를 만든다²⁰⁾.

본 실험에서 Na₂O를 처음 4몰%까지 시킬 때 전하 운반자의 숫자가 증가하면서 전기 비저항이 감소하게 된다. 그러나 Na₂O가 5몰%와 10몰% 사이 범위에서는 첨가된 Na₂O가 비가고 산소를 만들지도 못하고 Na⁺ 이온의 활성이 약화되면서 전기 비저항 값이 일정하게 나타난다. 그러나 Na₂O를 10몰% 이상 첨가될 경우 비가고 산소가 상당량 증가하면서 구조가 약화되면서 비저항은 다시 감소하게 된다.

4. 결 론

SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃-RO-Na₂O(RO=CaO, SrO, BaO, PbO)계 유리에서 2가 금속이온 및 Na⁺ 이온 등이 유리의 전기저항에 미치는 영향을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 무알칼리 유리에서의 전기 전도는 2가 금속이온의 이동에 의하여 일어나며 산소-2가 금속이온의 결합력에 의존한다. 즉 PbO 첨가 때보다 CaO가 존재할 때 전기 전도성이 낮다.

2. Na₂O가 포함된 유리에서는 Na⁻ 이온이 주된 전하 운반자이며 2가 금속이온의 이온반경이 클수록 Na⁺ 이온 이동을 방해하여 전기저항성을 높인다. 같은 크기의 2가 이온일 경우 산소-2가 금속이온 결합강도가 작을수록 전기저항을 높이는 효과가 있다.

3. Na₂O의 첨가량이 변함에 따라 유리 형성체인 B₂O₃, Al₂O₃의 배위수가 변하고 이에 따라 Na⁺ 이온의 이동에 영향을 주어 전기 저항이 3단계로 변한다.

감사의 글

본 연구는 1993년도 인하대학교 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. T.H. Ramsey, "Thermal and X-ray Analysis of Some Electronic Package Sealing Glasses," *J. Am. Ceram.*

Soc. Bull., **50**(8), 671-675 (1971).
 2. R.H. Doremus, *Glass Science*, John Wiley & Sons, pp. 146-209, New York, 1973.
 3. L.D. Pye, H.J. Stevens and W.C. LaCourse, *Introduction to Glass Science*, pp. 597-605, Plenum Press, New York & London, 1972.
 4. J.R. Taylor and A.C. Bull, *Ceramics Glaze Technology*, The Institute of Ceramics, pp. 1-62, Pergamon Press, New York, 1986.
 5. D.C. Boyd and J.F. MacDowell, *Commercial Glasses*, Vol. 18, The American Ceramic Society, pp. 65-86, New York, 1986.
 6. ASTM, *Standard Test Method for D-C Resistance or Conductance of Insulating Materials*, Designation: D 257-90 **8**(10), 36-51 (1990).
 7. N.P. Bansal and R.H. Doremus, *Handbook of Glass Properties*, pp. 381-391, Academic Press, London, 1986.
 8. R. Terai and R. Hayami, "Ionic Diffusion in Glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, **18**, 217-264 (1975).
 9. 김대기, "SiO₂-MnO₃-B₂O₃-RO-Na₂O계 유리의 물성에 미치는 수식체의 영향," 석사논문, 인하대학교 (1992).
 10. S. Ram and K. Ram, "IR and Raman Studies and Effect of γ Radiation on Crystallization of Some Lead Borate Glasses Containing Al₂O₃," *J. Mat. Sci.*, **23**, 4541-4546 (1988).
 11. D.R. Tallant and C. Nelson, "Raman Investigation of Glass Structures in the Na₂O-SiO₂-P₂O₅-Al₂O₃ System," *Physics Chem. Glasses*, **27**(2), 75-79 (1986).
 12. B.N. Roy, "Infrared Spectroscopy of Lead and Alkaline-Earth Aluminosilicate Glasses," *J. Am. Ceram Soc.*, **73**(4), 846-855 (1990).