

## Na<sub>2</sub>O-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系 유리의 導電性에 關한 研究

朴容浣·李慶泰

漢陽大學校 工科大學

(1985年 4月 18日 接受)

### A Study on the Electrical Conductivity of Na<sub>2</sub>O-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> System Glass

Yong-Wan Park and Kyeong-Tae Lee

College of Eng., Hanyang Univ.

(Received 18 April, 1985)

#### ABSTRACT

The composition of the base glass was determined to be Na<sub>2</sub>O 15, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 35, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~20, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 30~50 by mole percent.

The heating temperature for nucleation was determined by means of thermal expansion curve. Crystalline phases were investigated by X-ray diffraction method and I.R. Spectra. Electrical conductivities of glass specimens were observed in the temperature range 25~200°C. The activation energies of these specimens were calculated.

The results obtained were as follows:

- 1) The limit composition of the melts, 15mole% Na<sub>2</sub>O, 35mole% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20mole% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 30mole% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> was able to be formed into desired shapes during cooling.
- 2) In the measurement of d. c. conductivity( $\sigma$ ) on the glasses in the system 15Na<sub>2</sub>O-35Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(50-x)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, the values decreased by replacing 5mole% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- 3) The d. c. conductivities of heat treated samples were increased by replacing P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- 4) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contributed to precipitate crystals such as  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> which had the advantage of electronic conduction in heat treated samples.
- 5) The slope plotted Log( $\sigma$ ) versus 1/T in this glass system was linear in the measured temperature range.

#### I. 緒 論

半導性 유리는 25°C에서 부피抵抗率이 10<sup>9</sup> ohm·cm 이하이고 負의 溫度係數를 갖는다. 非晶質半導體로는 Chalcogenide 유리의 遷移金屬酸化物유리가 잘 알려져 있으며, 이중 遷移金屬酸化物유리는 遷移金屬酸化物인 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, MnO, WO<sub>3</sub>等과 網目形成酸化物인 SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등으로 이루어 진다.

이러한 遷移金屬酸化物을 含有하는 유리는, 유리층의 遷移金屬酸化物의 高-低 原子價이온(예, Fe<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup>)

의 存在比에 의해 導電率이 變化한다. 또 荷電團體의 移動度가 매우 작으며, 光傳導가 일어나지 않는다. 이러한 理由로 유리에 있어서의 電氣傳導機構는 高-低 原子價이온間을 電子가 移動하는 hopping 機構라고 알려져 왔으며, polaron 理論도 適用되어 왔다<sup>1),2),3),4)</sup>.

Na, Fe 등을 包含한 유리에 대한 研究에는 다음과 같은 것들이 있다.

Evstropov<sup>5)</sup>는 鐵을 含有한 alumina-silica系 유리에 Na<sub>2</sub>O를 添加하여 導電性과 擴散係數를 測定하였다.

Mazurin<sup>6)</sup>은 Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>系 유리에서 Na<sub>2</sub>O를 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 各各 置換添加하여 부피抵抗率을 測定하였다. 이때 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 置換했을 경우 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Na<sub>2</sub>O 가 1 : 1이 될 때까지는 부피抵抗率이 減少하였으며, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 置換添加했을 경우에는 부피抵抗率이 增加하였다고 報告하였다. Tsuchiya<sup>7)</sup>는 Na<sub>2</sub>O·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系 유리의 混合傳導와 活性化 에너지 關係, 誘電緩和現象 等에 對해 研究하였으며, Dozier<sup>8)</sup>는 55 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·45 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 유리에 對하여 構造와 電氣的 性質의 상관關係를 研究하였고 또 600°C에서 時間別로 熱處理한 試片의 結晶에 對하여 調査하였다.

이에 따라 本 實驗에서는 混合電氣傳導性인 Na<sub>2</sub>O·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 4成分系 유리를 擇하고 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 置換添加함에 따른 結構유리와 各 溫度에서 熱處理한 結晶化 유리층의 carrier의 움직임과 그때의 結晶相 變化를 觀察하였으며, 特히 導電率의 溫度依存性은 어떤 形態인지를 調査하였다.

II. 實驗方法

2-1. 基礎유리의 組成

유리의 組成은 豫備實驗 結果 유리화가 可能하고 成形이 容易한 範圍를 選擇하여 Table 1과 같이 하였다.

수식산화物로는 Na<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 擇하였고, 유리 形成酸化物로는 熱處理에 의해 Na<sub>2</sub>O와 結合하기 쉽고 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 등의 結晶相을 析出시키기 쉬운 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 擇하였다. 이 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 混合 유리形成酸化物은 SiO<sub>2</sub>系에 비해 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 多量 溶解할 수 있고, 融點이 낮은 利點이 있으며, SiO<sub>2</sub> 類似構造인 BPO<sub>4</sub>를 形成하여 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 單獨으로 使用하는 것보다 耐久性이나 強度面에서 有利하다고 보았다.

이에 따라 本 研究에서는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 構造적으로 낮은 溫度에서 結晶化되는 것을 감안하여, Table 1과 같이 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 各各 0, 5, 15, 20 mole% 置換하여 유리 組成으로 하였다.

2-2. 試料의 調製

Na<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 4成分을 供給하는 原料로는, 一級試藥의 炭酸나트륨, 酸化鐵, 硼酸과 特級試藥인 磷酸(85%)을 使用하였다. 試料를 slurry 狀態로 混合하여 200°C의 乾燥器에 넣어 乾燥한 後 다시 粉碎해서 알루미나 容器에 넣어 電氣爐 中에서 900~950°C로 加熱하고 30分間 維持시켜 熔融하였다. 얻어진 熔融物을 500°C로 豫熱된 casting mold에 부어 圓板形으로 成形한 後 곧 미리 加熱된 爐中에서 徐冷하였다. 일부의 試片은 막대形으로 成形해서

Table 1. Composition

(mole%)

Comp. Sample	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
A	15	35	50	0
B			45	5
C			40	10
D			35	15
E			30	20

Dilatometric 軟化溫度를 求하기 위한 熱膨脹測定用 試片으로 하였다. 熱膨脹曲線에서 求한 軟化點으로 부터 그 보다 50°C 높은 溫度사이를 最適核形成溫度로 잡아 核을 形成시키코<sup>10)</sup>, 各各 600, 650, 700°C에서 2時間씩 熱處理하여 結晶化시켰다. 한편 熱處理한 試片들에 對해 X-線回折分析을 하여 그때의 結晶相을 알아 보았다.

이렇게 準備된 試片들을 兩面이 平行하게 되도록 두께 1.5mm~2mm로 鏡面研磨하였다. 이 위에 지름 15mm의 主電極과 gab 間隔 1mm의 Guard ring 및 對電極의 3電極 配置<sup>11)</sup>에 常溫用 silver paste를 screen 法으로 도장하여 導電率 測定用 試料로 하였다.

2-3. 直流導電率의 測定

試片을 Fig. 1에 나타낸 것 처럼 試片 holder 사이에 paste를 使用하여 끼우고 Alumina 판 속에 넣어 Kantal 發熱線으로 加熱한 後 冷각시키면서 導電率을 測定하였다.

試片의 直流導電率은 Fig. 2에 나타낸 回路를 利用하여 測定하였다. 그 回路에는 標準抵抗 R<sub>2</sub>(YEW 社製)와 試片 R<sub>x</sub>를 直列로 接續하고, 直流定電壓電源을 利用하여 電壓 V<sub>2</sub>를 加하고, 標準抵抗의 兩端間의 電位差 e를 微小直流電壓計 (Kyoto Electrics M. G. F 社의 Type 4M 201A)를 使用하여 增幅한 後 記錄計로

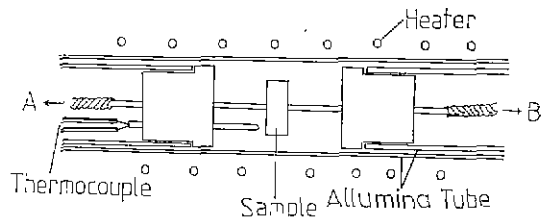
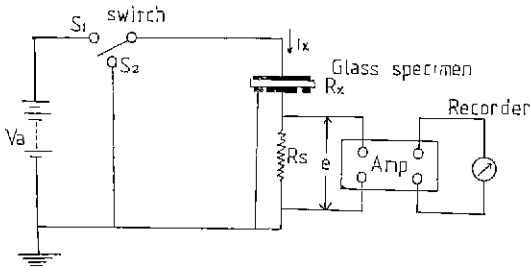


Fig. 1. Sample holder for the measurement of electric conductivity



**Fig. 2.** Circuit for the measurement of conductivity  
 Amp: Microvoltmeter with amplifier  
 Va: Stabilized high voltage source for direct current  
 Rs: Standard resistor  
 Rx: Glass sample holder connected A-B in Fig. 1

記錄하였다.

이 回路에서 試片의 抵抗  $R_x(\Omega)$ 가 標準抵抗  $R_s(\Omega)$ 에 비해 充分히 크다면 ( $R_x \gg R_s$ ), 試片을 통한 電流  $i_x$ 는

$$i_x = V_a / R_x \quad \dots\dots(1)$$

여기서  $V_a(V)$ 는 電源에서 나오는 電壓이다.

한편,  $R_s$ 를 통한 電壓降下를  $e(V)$ 로 하면  $i_x$ 는

$$i_x = e / R_s \quad \dots\dots(2)$$

이 電壓降下  $e$ 를 直流增幅器에서 增幅한 다음, 記錄計에 記錄하여 電壓을 걸어준 後의 各時間, 各溫度에 있어서의 試片을 흐른 電流  $i(t)$ 를 吸收電流로 測定하였다<sup>11)</sup>.

(1), (2)式으로 부터

$$R_x = \frac{R_s \cdot V_a}{e} \quad \dots\dots(3)$$

여기서 導電率  $\sigma(\Omega/cm)$ 는 다음 式으로 된다<sup>12)</sup>.

$$\sigma = \frac{d}{R_x \cdot \pi r^2} \quad \dots\dots(4)$$

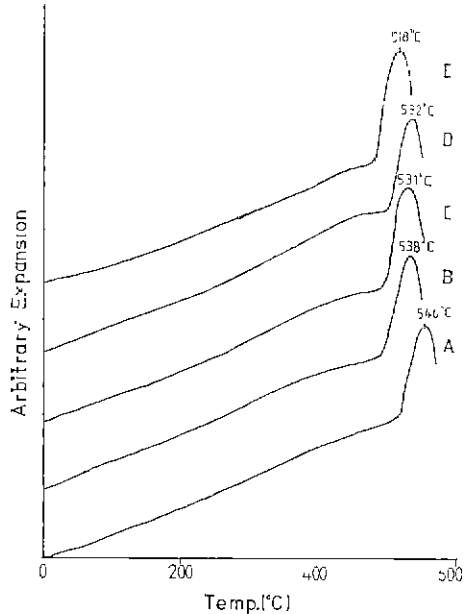
여기서  $d$ 는 試片의 두께이며, 電極의 有效半徑을  $r$ 은

$$r = \frac{1}{2}(r_1 + r_2)$$

여기서  $r_1$ 은 主電極의 半徑,  $r_2$ 는 Guard ring의 半徑이다.

2-4. 熱膨脹測定

基礎유리의 最適核形成溫度를 알아보기 爲해서 熱膨脹曲線上에서 敏化點을 求하였다. 지름 3~5mm, 길이 10~20mm의 圓柱狀 試片에 對해 壓棒式自動熱膨脹計(Rigaku 社의 TMA 標準型 CN 8098 D1)를 使用하여 5°C/min의 速度로 昇溫하여 熱膨脹을 測定한 結果는



**Fig. 3.** Dilatometric softening point

Fig. 3과 같다.

2-5. 赤外線吸收 Spectrum의 測定

Beckman 赤外線分光光度計를 使用하여 pellet 法으로 測定하였다. 測定하고자 하는 試料를 微細하게 粉碎한 다음 試料와 HBr을 1 : 200의 比率로 混合하여 8~9 ton/cm<sup>2</sup>로 加壓한 pellet를 使用하여 測定하였다.

2-6. X-線回折分析

基礎유리의 유리狀態를 確認하고 熱處理溫度 및 組成變化에 따른 結晶의 種類를 觀察하기 爲하여 X-線回折分析을 하였다. 測定裝置는 Phillips 社의 FREQ 60型 이었으며, 測定條件은 Cu-target, Ni-filter로서 30KV, 15mA의 出力으로 Time const. 1000CPS, Scanning speed 40/min, Chart speed 40mm/min 이었다.

III. 結果 및 考察

3-1. 導電率의 組成 依存性

豫備試驗에서 遷移金屬酸化物인 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 添加量이 35mole%로 比較的 그 量이 많았던 試片이 매우 큰 導電率을 나타내었는데, 이는 I.R. Spectra에서 500cm<sup>-1</sup> 이하로 微結晶化되었다고 생각되는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 Spectrum이 觀察되고 있는 것으로 보아, 이 微結晶의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 導電路를 形成해서 導電率이 높게 된 것으로 생각된다.

Fig. 4에 나타난 바와 같이 常溫에서의 유리의 導電率은 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 添加한 경우, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 添加하지 않은 試片에 비해 導電率이 떨어지나, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 添加量이 增加할

에 따라 다시 증가하는 경향을 보여 주었다. 이는 Tsuchiya 等<sup>20)</sup>이 報告한대로, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 Fe<sup>+2</sup>를 Fe<sup>+3</sup>쪽으로 이동시켜 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 5mole% 添加한 試片에서 導電率 이 크게 低下하나, 그 添加量이 10, 15, 20mole%로 增加함에 따라 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의해 低溫에서  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 微結晶 이 析出해서 導電率 이 다시 上昇한다고 생각된다.

또한 600, 650, 700°C에서 熱處理한 各 試片들은 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 添加量이 增加함에 따라 導電率 이 上昇하는 경향을 보였다. 이는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 電氣傳導에 기여하는  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 등의 結晶析出을 增加시키기 때문인 것으로 解析된다.

700°C에서 熱處理한 試片들의 X-線回折分析 結果를 살펴보면, Fig. 5에서 볼 수 있는 바와 같이, 熱處理 함에 따라 導電率 이 低下되었던 組成 A 試片에서는 導電率에 惡影響을 미치는 FePO<sub>4</sub>와  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 主로 析出한 반면 導電率을 向上시키는  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 量은 매우 적게 나타나 있다. 점차로 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 量이 많아짐에 따라 FePO<sub>4</sub>에서  $\gamma$ -Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 쪽으로 Peak 가 移動되었으며, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 量이 가장 많은 組成 E의 試片에서는 導電率에 기여하는  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 結晶 Peak 가 현저히 크게 나타났다. 이로서 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 熱處理時 電氣傳導에 有利한  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 結晶의 析出에 크게 寄與한다는 것을 알 수 있었다.

### 3-2. 도전율의 熱處理溫度 依存性

組成 A 試片을 除外한 모든 組成의 試片에서 熱處理溫度가 600, 650, 700°C로 增加함에 따라 導電率 이 增加하는 傾向을 보였다. Fig. 6은 導電率 이 가장 좋게 나타났던 組成 E를 600, 650, 700°C에서 2時間 熱處理한 試片의 X-線回折分析圖이다. 600°C에서 熱處理 試片의 peak intensity는 微弱한 반면 700°C에서 熱處理한 試片에서는  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 등의 電氣傳導에 寄與하는 結晶의 peak intensity가 增加하였으며  $\alpha$ -

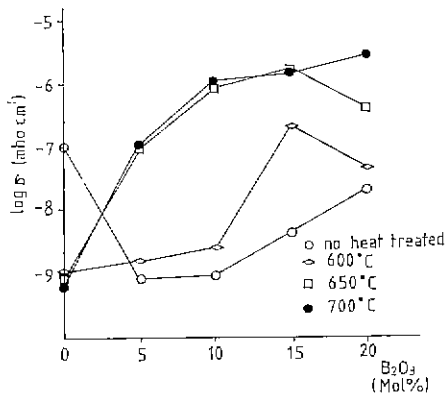


Fig. 4. Electrical conductivity

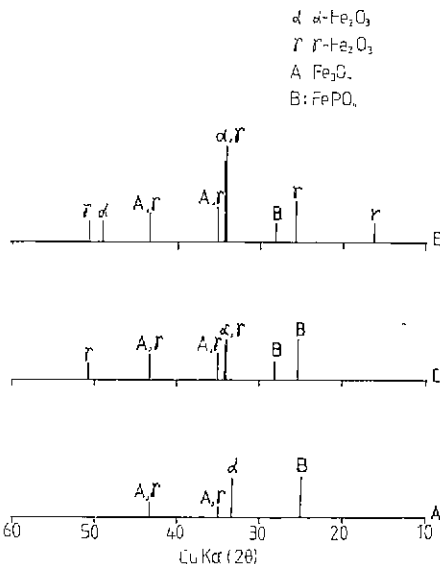


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of heat treated samples at 700°C

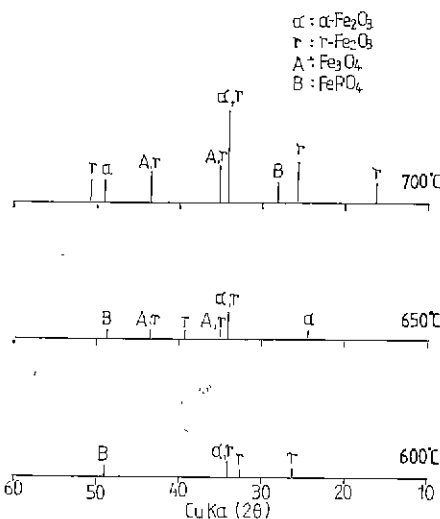


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of heat treated sample E

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 主 peak도 成長하였다. 이는 원래  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로서의 轉移는 600°C 부근이나 유리 matrix의 영향으로 그 轉移가 약간 지연되는 듯이 보인다. 이러한 結果로서 熱處理溫度에 따른 導電率의 向上은 導電에 寄與하는  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 등의 結晶量이 많아짐에 따라 上昇한 것이라 생각된다.

### 3-3. 導電率의 溫度 依存性

遷移金屬을 含有하는 일부의 유리는 80°C 부근에서

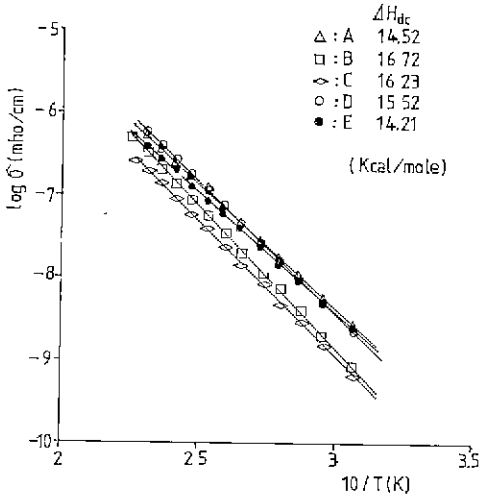


Fig. 7. Temperature dependence of  $\log \sigma$  in the Glass of A-E

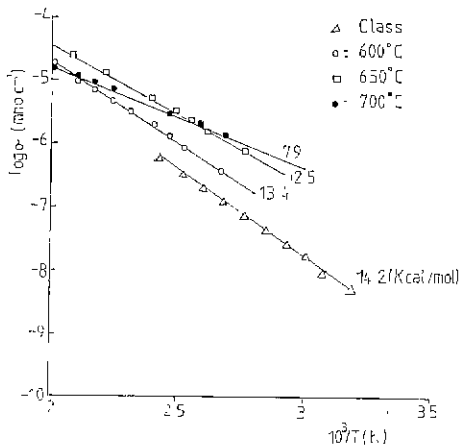


Fig. 8. Temperature dependence of  $\log \sigma$  in the heat treated sample E

導電率의 가벼운 굴곡을 보이지만<sup>9),10)</sup>. 本 實驗에서는 유리試片의 導電率을 常溫에서 200°C 까지 測定한 結果 測定溫度 범위에서 거의 모두가  $\log \sigma : 1/T$ 의 Semi-log graph (Fig. 7)에서 直線的인 關係를 나타내었다.

이때 直線의 기울기로부터 각 유리의 直流傳導 活性化 에너지  $\Delta H_{dc}$ 를 求하였으며, 그 값은 Fig. 7과 8에 적힌 바와 같다. Tsuchiya 등<sup>7)</sup>이 그의 論文에서 밝힌 바에 따르면, 活性化 에너지는 크게 두 그룹으로 나누어지며, 이는 傳導性 유리의 경우는 큰 값을, 電子傳導性 유리의 경우는 작은 값을 갖는다고 하였다. 이

에 따르면 앞에서 언급한 바 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 少量 添加한 유리의 경우는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 Fe<sup>+2</sup>를 Fe<sup>+3</sup> 쪽으로 移動시켜 電子에 의한 傳導가 적어져 活性化 에너지의 값이 높게 나타났으며, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 많이 添加한 경우는 微結晶의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 析出하여 電子傳導를 촉진시키므로 活性化 에너지가 다시 낮은 값으로 移動하는 것으로 解析된다.

또한 組成 E의 유리와 이 유리를 各溫度에서 熱處理하여 結晶化시킨 試片에 對한 導電率의 溫度 依存性은, Fig. 8에서 볼 수 있는 바와 같이, 熱處理한 試片에서도 유리 狀態 때와 마찬가지로 모두 直線的인 關係를 나타내었다. 여기서 活性化 에너지의 變化를 보면, 組成이 같을 경우에는 熱處理溫度가 높아질수록, 또 導電率이 좋아질수록, 活性化 에너지의 값은 낮아지는데, 이는 結晶化 되면서  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 등의 導電率에 寄與하는 結晶들이 析出해서 電子傳導性이 촉진된다는 X-線回折分析의 結果와도 一致하고 있다.

#### IV. 結 論

1. 유리化 範圍는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 35mole%인 경우 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20mole%가 限界였다.
2. 基礎유리에 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 5mole% 置換添加하면 導電率 이 減少하나, 添加量이 增加하면 導電率은 增加하였다.
3. 熱處理로 結晶化된 試片의 경우도 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 添加量이 增加하면 導電率이 增加하는 傾向을 보였다.
4. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 熱處理時 導電에 有利한  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 등의 結晶析出에 寄與한다.
5. 本 實驗에서 사용한 유리系의 경우 導電率과 溫度는 直線的인 關係를 나타내었다.

#### 參 考 文 獻

- 1) K. W. Hansen and M. T. Splan, "Dielectric Properties of Semiconducting Iron Phosphate Glasses", *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 895(1965)
- 2) N. M. Tallan, "Electrical Conductivity in Ceramics and Glass", Part. A, Marcel Dekker inc. New York(1974)
- 3) Kingery, Bowen and Uhlmann. "Introduction to Ceramics", Second Edition, pp.847, John Wiley & Sons inc. (1976)
- 4) H. J. Stevens, "Introduction to Glass Science", pp.583, Plenum Press, New York London (1972).
- 5) 作花濟夫, 境野照雄, 高橋克明, "ガラスハンドブック", pp.716, 朝倉書店, 東京(1975)

- 6) O. V. Mazurin, "Glass in a Direct Electric Field", "The Structure of Glass", Consultant Bureau, N. Y. 21(1962).
- 7) T. Tsuchiya and T. Moriya, "Electrical Conduction and Dielectric Relaxation in Phosphate Glass Containing Na<sub>2</sub>O and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **82**(3), 147(1974)
- 8) A. W. Dozier, L. K. Wilson, E. J. Frebele and D. L. Kinser, "Correlation of Structure and Electrical Properties of 55FeO-45P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Glass", *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(7), 373-77(1972)
- 9) Y. Hakamatsuka, T. Tsuchiya and K. Sekiguchi, "Magnetic and Electrical Properties of Na<sub>2</sub>O-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Glass Ceramics", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **90**(11), 627(1982)
- 10) P. W. McMillan, "Glass Ceramics", pp.102, Academic Press. London (1979)
- 11) H. Namikawa and K. Kumata, "D. C. Polarization and Dielectric Relaxation in Electric conduction Oxide Glasses", *J. Ceram. Assoc. Japan*, **76**(3), 64(1968)