

Microwave Dielectric Properties of BaNd₂Ti₅O₁₄- BaO-B₂O₃-K₂O-SiO₂-xTiO₂ Glass Composites

Dong-Eun Kim,^{***} Sung-Min Lee,^{*†} Hyung-Tae Kim,^{*} and Hyung-Sun Kim^{**}

^{*}Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

^{**}School of Materials Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received December 4, 2006; Accepted January 10, 2007)

BaO-B₂O₃-SiO₂-K₂O-xTiO₂ Glass의 첨가에 의한 BaNd₂Ti₅O₁₄-Glass 복합체의 마이크로파 유전특성

김동은^{***} · 이성민^{*†} · 김형태^{*} · 김형순^{**}

^{*}요업(세라믹)기술원 기능소재팀

^{**}인하대학교 세라믹공학부

(2006년 12월 4일 접수; 2007년 1월 10일 승인)

ABSTRACT

The effects of TiO₂ in the glasses on the shrinkage and dielectric properties of BNT-glass composites have been investigated. Without TiO₂ addition, BNT-glass composite showed two humps in the shrinkage curve, which are related with crystallization of BaTi(BO₃)₂ and Bi₄Ti₃O₁₂. However, the increase of TiO₂ addition resulted in the decrease of 2nd hump in the shrinkage. The increased dielectric constant with TiO₂ addition might be due to the reduced crystallization of Bi₄Ti₃O₁₂. A dielectric constant of 52, a quality factor of 5088 GHz, and a temperature coefficient of resonant frequency of -0.16 ppm/°C were obtained for a specimen containing TiO₂-added glasses, without sacrificing the benefits of high ε_r and low TCF of BNT ceramics.

Key words : LTCC, Microwave, Dielectric properties, Glass, TiO₂

1. 서 론

최근의 정보통신 분야는 부품의 소형화, 고성능화, 저가격화를 필수적으로 요구하고 있으며, 이를 뒷받침 할 수 있는 세라믹 소자 부품들이 통신시스템의 성능을 좌우하는 중요한 핵심부품으로 자리 잡고 있다. 향후의 통신 시스템이 수십 GHz의 준 밀리미터파 영역으로 이동함에 따라 통신부품의 지속적인 소형화와 집적화가 필요하며, 이러한 요구에 부응하기 위해서 적층구조가 가능한 저온 동시 소성 세라믹(low temperature co-fired ceramic, LTCC) 기술이 대두되었다.¹⁻¹⁰⁾ 소형화를 위한 유전체의 부품 크기는 유전율의 제공근에 반비례하므로 높은 유전율을 갖는 유전체 재료일수록 소형 디바이스를 제작하는데 중요한 인자로 작용할 수 있다.¹⁾

현재 연구된 고 유전율을 가지는 재료로써 BaO-TiO₂ 계열, 티탄산 화합물 계열, 복합 페로브스카이트 계열 등 다양한 유전체 재료들이 연구되었는데, 특히 BaO-TiO₂ 계

에 희토류 금속이 첨가된 BaO-Nd₂O₃-TiO₂ (이하 BNT) 시스템이 온도에 대한 공진주파수 안정성(τ_f=6.2)과 높은 유전율(ε_r=90)을 가지므로 LTCC 모듈용 세라믹 재료로 활발한 연구가 되어 왔다.²⁻⁵⁾ 하지만, BNT 분말은 소성온도가 1300°C 이상으로 높아 LTCC에서 사용되는 Ag(961°C)나 Cu(1083°C) 전극과 동시 소성하기 어렵다는 문제점이 있었다. 마이크로파 유전특성이 우수한 BNT 세라믹의 소성온도를 전기적 특성이 우수한 Ag 전극의 소성온도(900°C 이하) 만큼 낮추기 위해 저융점 유리 프리트를 첨가하는 연구들이 보고되었다.⁶⁻⁹⁾ 그러나 900°C 이하의 저온 소결과 유전율 50 이상의 중·고 유전율을 보여주는 연구는 부족하였으며 특히 glass 조성의 체계적인 변화를 통하여 유리조성이 결정상 생성과 유전특성에 미치는 영향에 대한 연구는 미비하였다.⁶⁻¹⁰⁾

본 연구에서는 BNT의 우수한 특성을 활용한 LTCC 조성개발을 위하여 사용하고자 하는 유리 조성 중에 TiO₂ 함량을 변화시켰을 때 생기는 유전 특성의 변화를 고찰하였다. 먼저 TiO₂ 함량에 따른 유리 자체의 유전특성을 분석하였으며, 이러한 유리 와 BNT 세라믹 복합체를 저온 소성하여 유전 특성을 고찰하였다. 또한 복합체의 유전특성을 열분석과 결정상 분석, 미세구조 분석을 통하여 유

[†]Corresponding author : Sung-Min Lee

E-mail : smlee@kicet.re.kr

Tel : +82-2-3282-2471 Fax : +82-2-3282-7793

전특성 향상의 원인에 대하여 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 유리의 출발원료로는 BaCO₃, B₂O₃, SiO₂, K₂CO₃, TiO₂(≥99%, Kojundo Chemical Laboratory Co. Ltd., Japan)를 사용하였고, 유전체 세라믹 재료로서 BNT계로서 비교적 높은 온도 특성을 보상해 주기 위해 BaO 대신에 Bi₂O₃가 일부 치환된 상용분말(MBRT-90, Fuji Titanium Industry Co. Ltd., Japan)을 사용하였다(Table 1). 실험에 사용된 유리의 기본조성으로 30BaO-40B₂O₃-20K₂O-10SiO₂계(mol%)를 선택하여 TiO₂를 BaO대비 0~1.0 만큼

Table 1. Composition and Properties of MBRT-90 Commercial Ceramic Powder from Fuji Titanium Industry Co. Ltd.

Chemical formula	BaTiO ₃ +Nd ₂ (TiO ₃) ₃ +Bi ₂ (TiO ₃) ₃	
Ingredients	BaTiO ₃	25 wt%
	Nd ₂ (TiO ₃) ₃	59 wt%
	Bi ₂ (TiO ₃) ₃	15 wt%
	MnO ₂ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂	Max. 1 wt%
	H ₂ O	Max. 0.2 wt%
Microwave characteristics (at 20°C)	ε _r	90
	Q×f ₀ (GHz)	6140
	τ _f (ppm/°C)+20~+80°C	6.2

Table 2. Chemical Compositions of Glasses Used in This Experiment

Composition (mol%)					TiO ₂ /BaO (Glass code)
BaO	B ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	TiO ₂	
30.0	40.0	10.0	20.0	0.0	0.0 (00T)
28.3	37.7	9.4	18.9	5.7	0.2 (02T)
26.8	35.7	8.9	17.9	10.7	0.4 (04T)
25.4	33.9	8.5	16.9	15.3	0.6 (06T)
24.2	32.3	8.1	16.1	19.4	0.8 (08T)
23.1	30.8	7.7	15.4	23.1	1.0 (10T)

Table 3. DTA Analysis Results

Item	T _g	T _p					T ₁	Activation energy (Kcal/mole)
		3	5	10	15	20		
Heating rate(°C/min)								
Glass code	-	3	5	10	15	20	-	
00T	558	725	732	735	749	760	926	107
02T	552	691	713	722	742	752	913	63
04T	550	690	698	706	727	747	923	62
06T	548	686	700	718	734	753	948	57
08T	551	684	692	719	738	745	954	55
10T	552	696	705	719	728	735	968	94

추가시킨 시료를 알루미늄 유발로 혼합하여 준비하였다 (Table 2). 각각의 혼합분말을 백금도가니를 사용하여 전기로 내에 넣어 1300°C에서 용융시켰다. 용융된 유리를 구리 금속판에 급냉시킨 후 마노 유발에서 조분쇄를 거친 뒤, 지르코니아 불과 에틸알코올을 용매로 planetary mill을 이용하여 12시간 동안 분쇄하여 평균 입경이 0.8 μm가 되는 유리분말을 제조하였다. 상기 제조한 유리(20 wt%)와 BNT 세라믹(80 wt%)을 에탄올 용매와 지르코니아 불을 함께 혼합하여 24시간 동안 불밀한 다음, 건조기에서 완전히 건조하여 혼합된 분말을 얻었다. 혼합 분말을 지름 10 mm, 두께 5 mm로 일축 가압 성형한 후, CIP를 통해 200 MPa로 등압 성형을 하였다. 이렇게 준비된 성형체를 5°C/min의 승온속도로 800°C, 850°C, 900°C, 950°C에서 2 시간 동안 소결하였다.

아르키메데스(Archimedes)법을 이용하여 소결체의 밀도를 구하였다. 미세구조 분석을 위해 소결된 시편을 SiC 연마지로 연마한 다음 3 μm 다이아몬드 페이스트로 미세연마하고 FE-SEM(JSM-6700F, JEOL, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 열적 특성을 분석하기 위하여 시차 열분석 장치(Differential Thermal Analysis, Q600, TA, USA), dilatometer(L76, Linseis, Germany)를 사용하여 10°C/min의 승온 속도로 대기중에서 1000°C까지 측정하였다. X-선 회절 분석기(D/max-2500/PC, Rigaku, Japan)를 이용하여 2θ=10~70° 구간에서 4°/min의 속도로 회절 패턴을 구하였다.

소결체의 고주파 유전특성을 network analyzer(8720ES, Agilent, USA)를 이용하여 측정하였고, 유전상수는 Hakki-Coleman¹¹⁾의 평형 도체관법(post resonator method)으로, 품질 계수(Q×f)와 온도 계수(Tcf)는 공동 공진기법(transmission cavity method)으로 측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 유리의 소성 거동 및 유전 특성

Table 3에 각 유리조성의 유리전이점(T_g)과 결정화온도(T_p), 용점(T₁)을 승온 속도에 따라 나타내었다. T_g는 TiO₂

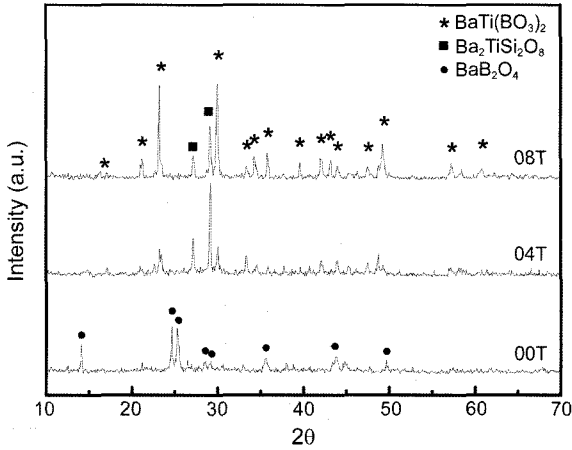


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of glasses heat-treated at 750°C for 2 h with respect to TiO₂ addition.

첨가량과 크게 관계없이 550°C로 유사한 값을 나타내었다. 그러나 결정화 최고온도(T_p)는 TiO₂ 첨가량이 많아질수록 고온에서 저온으로 이동하였다. 또한 유리분말에 대해 3°C, 5°C, 10°C, 15°C 및 20°C/min의 승온 속도 별로 T_p 를 측정하였고, 승온 속도 $\ln\beta$ 대 결정화 온도 $1/T_p$ 의 곡선으로부터 얻은 기울기로 활성화 에너지를 계산하였다(Table 3).¹²⁾

유리분말을 750°C에서 2시간씩 유지시켜 결정화시킨 후 X-선 회절 분석을 통하여 결정상을 분석하였다(Fig. 1). TiO₂를 첨가하지 않은 00T 조성에서는 단일상으로 BaB₂O₄ (JCPDS Card #38-0722) 결정상이 나타났다. TiO₂를 첨가한 04T에서는 주 결정상으로 Ba₂TiSi₂O₈(JCPDS Card #70-1920), 부 결정상으로 BaTi(BO₃)₂ (JCPDS Card #35-0825)가 나타났지만, TiO₂ 첨가량이 많아질수록 BaTi(BO₃)₂가 주 결정상으로 변화하였다(08T).

Fig. 2는 용융 후 유리전이점보다 10°C 높은 온도에서 1시간 유지 후 로냉하여 제조한 00T와 08T의 벌크 유리에 대한 밀도와 유전율, 공진주파수 온도계수를 측정된 결과이다. Ti/Ba의 비가 0에서 0.8로 증가함에 따라 밀도는 증가하였으나 그 폭이 1% 정도로 작았다. 이에 비하여 유전율은 8.0에서 10.0으로 약 20% 정도의 증가가 있었고 공진주파수 온도계수는 -58 ppm/°C에서 -32 ppm/°C로 개선되었다. 이러한 유리 자체의 특성으로도 Ti/Ba의 함량이 높을수록 유리-세라믹 복합체의 최종 특성발현에 도움을 줄 것으로 기대되었다.

3.2. 유리-세라믹 복합체

Fig. 3은 유리의 TiO₂의 첨가량에 따른 BNT 복합체의 수축률 변화를 보여주고 있다. 유리분말(20 wt%)과 세라믹 분말(80 wt%)의 혼합물에서 소결의 시작점은 유리분말의 유리 전이점과 유사한 560°C 부근에서 나타났다. 모든 소결체에서는 660~740°C 사이에서 수축이 잠시 정체되는

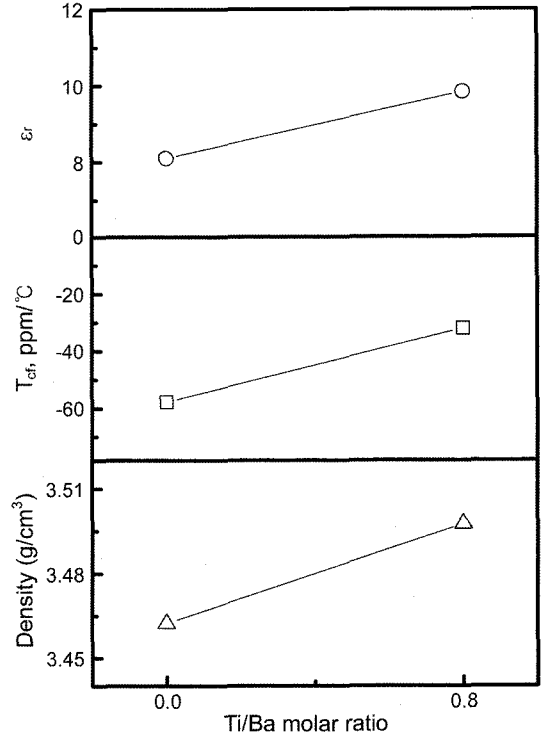


Fig. 2. Microwave dielectric properties of bulk glasses with respect to TiO₂ addition.

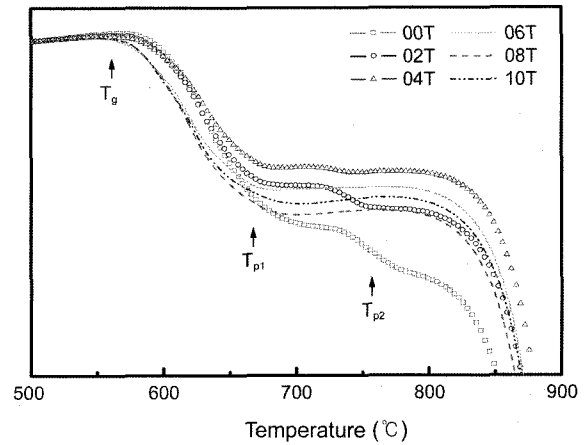


Fig. 3. Shrinkage curves of the BNT-glass composites under a heating rate of 10°C/min.

현상이 나타났다. 또한, 00T와 02T, 04T에서는 760~840°C 부근에서 또 한번 수축률이 정체되는 현상이 관찰되었다.

유리 분말의 결정화 온도(T_p)와 유리와 세라믹을 혼합한 분말의 결정화 온도(T_{p1} , T_{p2})를 TiO₂ 첨가량에 따라 나타내었다(Fig. 4). 유리-세라믹 복합체의 경우 앞선 유리 분말 자체의 열분석 경향과는 다른 양상을 보였다. 00T 유리 분말에서는 단일상의 결정상이 생성되었고, 02~10T 유리 분말에서는 2개의 결정상이 생성되었는데 비하여 (Fig. 1) 유리-세라믹 복합체에서는 00T~04T까지는 2개의

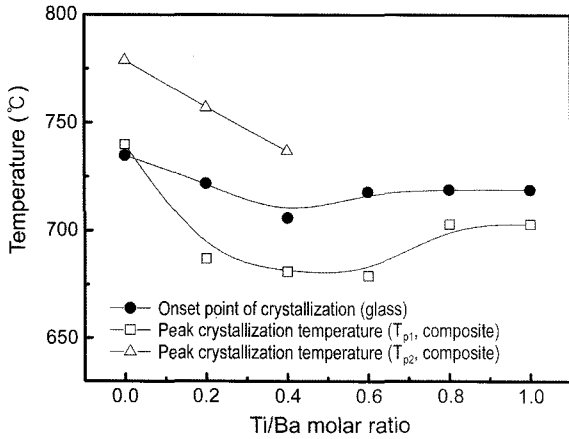


Fig. 4. T_c and T_p from DTA results in the mixture powder (20 wt% glass and 80 wt% ceramic) and the glass.

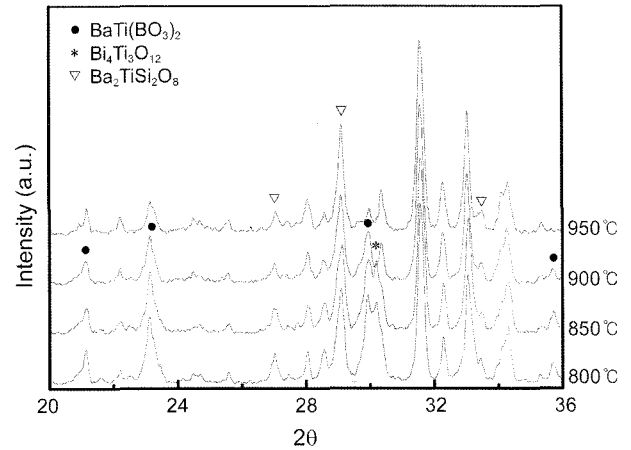


Fig. 6. XRD pattern of BNT_00T composites sintered at various temperatures for 2 h.

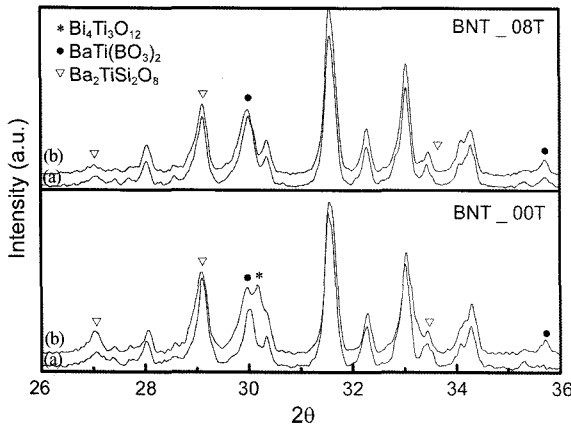


Fig. 5. XRD pattern of BNT_00T and 08T composites sintered at (a) 700°C and (b) 800°C for 5 min.

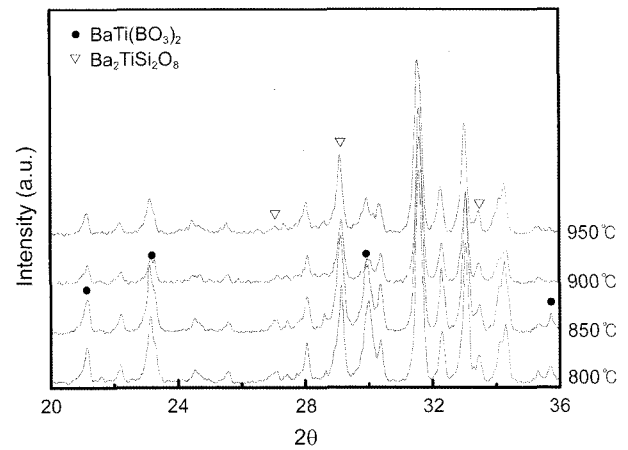


Fig. 7. XRD pattern of BNT_08T composites sintered at various temperatures for 2 h.

발열반응 peak가 출현하였고, 06~10T까지는 1개의 발열 peak만이 출현하였다.

Fig. 5에서는 분당 10°씩 승온하고 700°C와 800°C에서 5분간 열처리한 BNT 복합체의 XRD 결과이다. 모든 복합체에서의 주 결정상은 BaNd₂Ti₅O₁₄이고 BNT_00T 복합체에서는 700°C에서 열처리한 경우 추가로 BaTi(BO₃)₂ 결정상이 형성되었고, 800°C에서 열처리한 경우 BNT에 포함된 Bi가 유리화 반응하여 생성되었을 것으로 추정되는 Bi₄Ti₃O₁₂ 결정상이 나타났다. 반면에 BNT_08T에서는 700~800°C 모두에서 BaTi(BO₃)₂ 결정상만이 형성됨을 볼 수 있었다. 그러나, 이 결정상들은 Fig. 4에서와 같이 유리자체의 결정상 생성과는 다를 수 있었다.

따라서 Fig. 3의 복합체의 수축률 변화는 특정 온도에서 유리 결정상의 생성과 밀접한 관련이 있는 것으로 보인다. BNT_00T, 02T, 04T 복합체에서는 수축의 정체가 두 번 나타나는데, 첫 번째 정체는 700°C 전후로 BaTi(BO₃)₂ 결정상이 형성되면서 나타나고, 두 번째 hump는 800°C 부근에서 BNT 상에 치환되어 있던 Bi 상이 유리화 반응

하여 Bi₄Ti₃O₁₂ 결정상이 형성되면서 나타난 것이다. 반면에, BNT_06T, 08T, 10T 복합체의 경우 BaTi(BO₃)₂ 결정상만이 형성되어 한 번의 hump 현상만을 보인 것으로 판단된다.

800~950°C의 소결 온도에서 2시간 소결한 시편의 결정상 분석을 실시하였다(Figs. 6, 7). BNT_00T 복합체의 경우 BaTi(BO₃)₂ 결정상이 900°C 이후부터 감소하였고, Bi₄Ti₃O₁₂ 결정상은 850°C 이후로 많은 양의 감소가 일어남을 알 수 있었다. 반면에 08T 복합체의 경우 BaTi(BO₃)₂ 결정상의 출현과 사라짐은 00T와 유사하였지만, Bi₄Ti₃O₁₂ 결정상은 관찰되지 않았다.

TiO₂ 첨가량을 다르게 한 유리-세라믹 복합체를 900°C에서 2시간 소결한 시편에 대한 밀도의 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 유리조성에 TiO₂의 첨가량이 증가할수록 900°C에서 소결한 시편의 밀도 값은 감소하였으나 밀도 감소 폭은 1% 미만이었다.

Fig. 9는 성분에 따른 명암 차이를 back scattered 이미

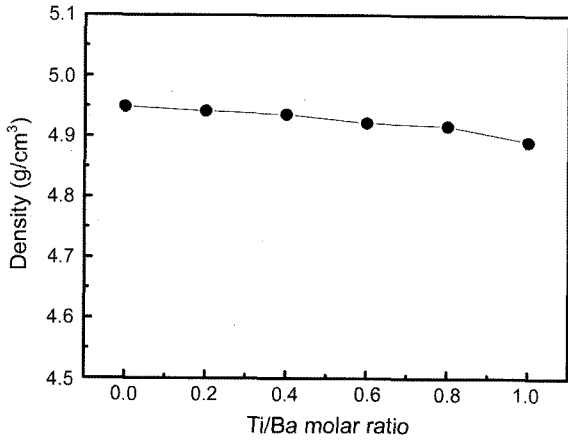


Fig. 8. Variations of bulk densities of BNT-glass composites sintered at 900°C for 2 h.

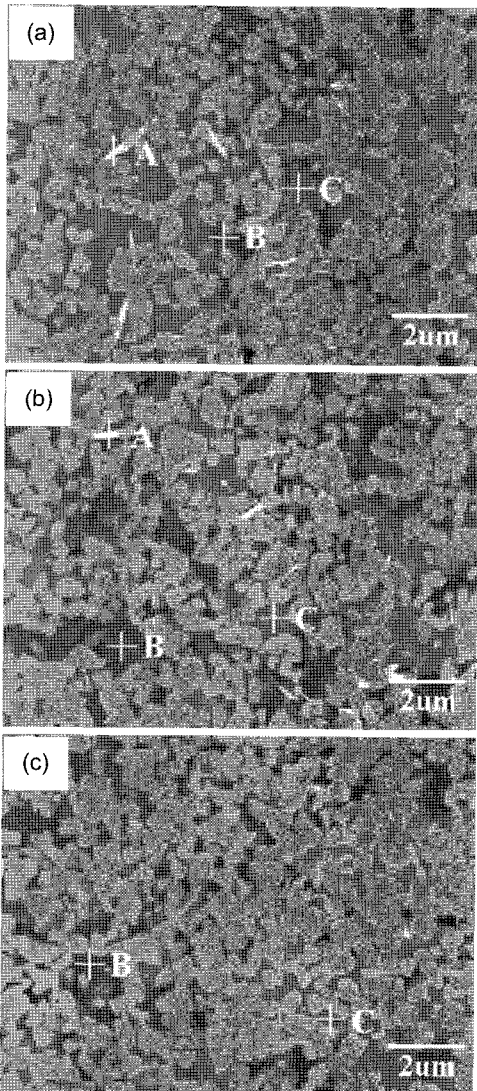


Fig. 9. Back scattered images of samples sintered at 900°C for 2 h: (a) BNT_00T, (b) BNT_04T, and (c) BNT_08T (A: $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, B: $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$, C: $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$).

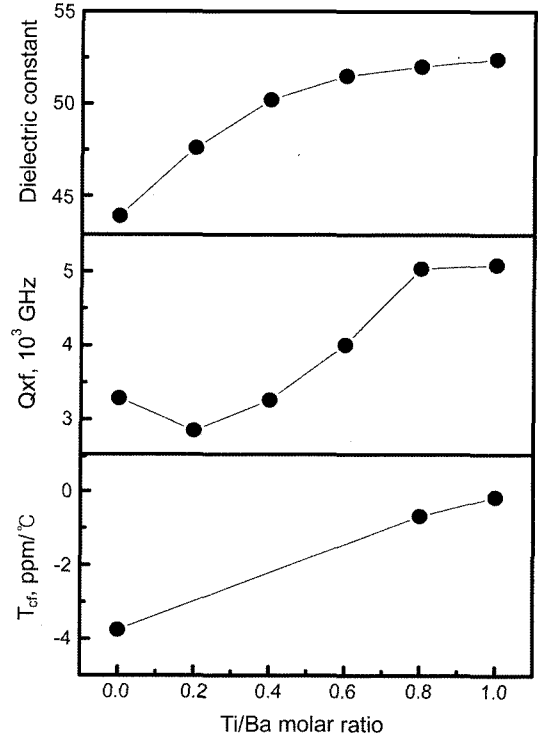


Fig. 10. Microwave dielectric properties of glass-ceramic composites sintered at 900°C for 2 h.

지를 통해 보여주고 있다. TiO_2 첨가량에 따른 입자크기 변화는 크지 않았다. EDX 분석 결과 BNT_00T 복합체의 경우 Bi-rich 상이 다수 관찰되었고 BNT_08T 복합체의 경우 Bi-rich 상이 거의 관찰되지 않았다.

유리-세라믹 복합체에서 유리 조성에 TiO_2 첨가량이 많아질수록 유전율과 품질계수, 공진주파수 온도계수는 향상됨을 보였다(Fig. 10). BNT_10T 복합체에서의 유전율 (ϵ_r)은 52.4, 품질계수($Q \times f$)는 5088 GHz, 주파수 온도계수 (τ_f)는 -0.16 ppm/°C 값을 나타내었다. Fig. 2에서는 08T 유리가 00T 유리보다 17%의 유전율 향상을 보였다. 이는 유리-세라믹 복합체에서 20 wt%를 첨가한 유리 함량을 고려하면 유전율이 높은 Ti 함유 유리를 사용한 복합체에서의 유전율의 증가가 3.4%로 예상되지만, 실제로는 17%의 증가를 보였다. 즉, 복합체의 유전율 증가 효과는 유리의 유전율 증가 때문만이 아님을 알 수 있다.

밀도는 유전율과 깊은 상관 관계를 가지고 있다고 알려져 있다.⁶⁻¹¹⁾ Fig. 8에서는 밀도의 변화를 나타내었는데 유리에 TiO_2 첨가량이 증가할수록 900°C에서 소결한 시편의 밀도는 감소하였다. 이는 결정화제인 TiO_2 의 첨가량이 많아지면서 소성과정에서 유리 프리트의 연화에 의한 수축 속도보다도 결정화로 인하여 치밀화가 방해받는 것으로 생각하여 볼 수 있다. X-선 회절분석과 미세구조에서 나타나듯이 BNT_00T 복합체의 경우 BNT로부터 Bi_2O_3 의 용출과 TiO_2 와의 반응으로 인한 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (밀도: 8.045 g/cm^3)

의 존재를 확인하였고, 유리에 TiO₂ 첨가량이 증가할수록 Bi에 의한 결정상이 억제되는 것으로 보였다.

Fig. 9의 미세구조에서도 이러한 경향이 확인되었다. BNT_00T 복합체에는 Bi-rich 상들이 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었으며, BNT_04T, 08T 복합체로 갈수록 그 양은 감소하였다. 따라서 BNT 세라믹에 BaO-B₂O₃-SiO₂-K₂O-xTiO₂계 유리를 혼합한 복합체에서는 밀도에 의한 치밀성보다는 TiO₂ 함량 등 유리의 조성이 Bi₄Ti₃O₁₂ 결정상 형성에 영향을 끼치며 이러한 결정상이 복합체의 유전율에 더욱 큰 영향을 끼친 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 저온 동시소성 세라믹에 사용될 수 있는 BaO-B₂O₃-K₂O-SiO₂-xTiO₂계 유리에 BaNd₂Ti₅O₁₄계 세라믹을 혼합하여 유리의 결정화가 LTCC의 소성 및 유전 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 순수 유리의 결정상으로 00T의 경우 단일상인 BaB₂O₄가 나타났고, 유리에 TiO₂ 첨가량이 증가할수록 주 결정상으로 BaTi(BO₃)₂ 상과 Ba₂TiSi₂O₈상이 나타났다. 유리 조성에 TiO₂ 첨가량이 증가할수록 유리의 밀도와 유전율은 증가하였다. 유리-세라믹 복합체의 결정상 분석 결과 BNT_00T의 주 결정상은 BaTi(BO₃)₂였고, 부 결정상은 Bi₄Ti₃O₁₂로 나타났다. 반면에, BNT_08T 복합체의 결정상에는 Bi₄Ti₃O₁₂ 결정상을 확인할 수 없었다. 유리 조성에 TiO₂ 첨가량이 증가할수록 900°C에서 소결한 유리-세라믹 복합체의 밀도는 미세하게 감소하였으나 마이크로파 유전특성은 유리조성에 TiO₂ 첨가량이 많을수록 향상되었다. BNT_10T 조성을 900°C에서 소결한 시험편의 유전율(ϵ_r)은 52.4, 품질계수(Q×f) 5088 GHz, 그리고 공진주파수 온도계수(τ_f)가 -0.16 ppm/°C이었다.

REFERENCES

1. C. Q. Scrantom and J. C. Lawson, "LTCC Technology: Where We Are and Where We're Going-II," *In IEEE Symposium on Technologies for Wireless Applications*, 193-200 (1999).
2. S. Gabrsek and D. Kolar, "Compounds in the BaO-RE₂O₃-TiO₂ System," *J. Mater. Sci. Lett.*, **1** 37-8 (1982).
3. C. C. Cheng, T. E. Hsieh, and I. N. Lin, "Effects of Composition on Low Temperature Sinterable Ba-Nd-Sm-Ti-O Microwave Dielectric Materials," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24** 1787-90 (2004).
4. J. M. Durand and J. P. Boilot, "Microwave Characterisation of BaO-Nd₂O₃-TiO₂-Bi₂O₃ Dielectric Resonators," *J. Mater. Sci. Lett.*, **6** 134-36 (1987).
5. T. Jaakola, A. Uusimaki, R. Rautioaho, and S. Leppavuori, "Matrix Phase in Ceramics with Composition Near BaO·Nd₂O₃·5TiO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** C234-35 (1986).
6. D. S. Heo, W. S. Lee, S. J. Jeong, J. S. Song, F. Utsuno, and B. K. Ryu, "Sintering and Dielectric Properties of BaO-Nd₂O₃-TiO₂ Microwave Ceramics with Glass-Ceramics(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [6] 444-49 (2004).
7. O. Dernovsek, A. Naeni, G. Preu, W. Wersing, M. Eberstein, and W. A. Schiller, "LTCC Glass-Ceramic Composites for Microwave Application," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** 1693-97 (2001).
8. S. J. Hwang, Y. J. Kim, and H. S. Kim, "Microwave Dielectric Properties of La₂O₃-B₂O₃-TiO₂ Glass-Ceramic and BaNd₂Ti₅O₁₄ Ceramic System for LTCC Application(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [8] 599-604 (2004).
9. Y. S. Oh, Y. S. Lee, W. H. Kang, B. H. Jung, and H. S. Kim, "Sintering and Dielectric Properties of K₂O-CaO-P₂O₅ Glasses-BNT(BaO-Nd₂O₃-TiO₂) Ceramic Composites(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [10] 954-60 (2003).
10. C. H. Lu and Y. H. Huang, "Densification and Dielectric Properties of Barium Neodymium Titanium Oxide Ceramics," *Mater. Sci. Eng.*, **B98** 33-7 (2003).
11. B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A Dielectric Method of Measuring Inductive Capacitance in the Millimeter Range," *IRE Trans. Microwave Theory Tech.*, **8** 402-10 (1960).
12. A. Marotta, A. Buri, and F. Branda, "Surface and Bulk Crystallization in Non-Isothermal Devitrification of Glasses," *Thermochim. Acta*, **40** 397-403 (1980).