

BaO-P₂O₅-B₂O₃ ガラスの特性と構造

Properties and Structure of BaO-P₂O₅-B₂O₃ Glasses

武 部 博 倫*

Hiomichi Takebe*

Abstract: Effect of B₂O₃ addition on the thermal stability and properties of barium borophosphate glasses was studied in a series of (50-x/2)BaO-(50-x/2)P₂O₅-xB₂O₃, x = 0-12 mol%. No crystallization behavior was observed at ≥ 3 mol% B₂O₃ for bulk form and at 7.5 mol% B₂O₃ for powdered form. Glass transition and iso-viscosity temperatures increase and thermal expansion coefficient and density decrease with increasing B₂O₃ concentration. The water durability evaluated by immersion test into hot water degrades due to the addition of B₂O₃. Raman spectroscopy reveals that the barium borophosphate glasses consist of metaphosphate Q² units with ring-type metaborate, diborate, and PO₄-BO₄ groups. X-ray photoelectron spectroscopy suggests that the existence of P-O-B bonds at the surface of the grinded powders suppress the surface crystallization during softening process at high temperatures.

Key words: Phosphate glass, Thermal properties, Structure, Crystallization

1. 緒 言

リン酸塩ガラスは、一般にはケイ酸塩ガラスと比較して低融性・低温軟化性を有し、高濃度 (≥50 mol%) に金属酸化物を含有した上でガラス形成可能であることを特徴とする。リン酸塩ガラスの中で BaO-P₂O₅ 系ガラスは良耐水性^[1]と低光弾性^[2]の特性を有しており、短尺・高出力ファイバレーザ、電流センサーファイバ等新しい光ファイバデバイスや鉛フリーフリットガラスの候補材料である。BaO-P₂O₅ 二元系ガラスでは、光ファイバや粉末焼結体を形成するための高温での軟化過程において、表面から結晶化が起こることが未解決課題であった^{[3],[4]}。しかしながら、同ガラスの耐結晶化性は B₂O₃ を添加することで顕著に改善される^[4]。

本報告では、BaO-P₂O₅ (BP) ガラスの耐結晶化性に及ぼす B₂O₃ の添加効果および BaO-P₂O₅-B₂O₃ (BPB)ガラスの特性とガラス構造との関係について紹介する。

Journal of American Ceramic Society 第 87 巻 第 3 号 (2004) pp.408 - 411.

Journal of American Ceramic Society 第 89 巻 第 1 号 (2006) pp.247 - 250.

Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology B 第 48 巻 第 3 号 (2007) pp.113 - 116.

* 松山市文京町 3 愛媛大学大学院理工学研究科

Graduate School of Science and Engineering, Ehime University, Matsuyama 790-8577, Japan

原稿受理 平成 20 年 10 月 31 日

2. 実験方法

2. 1 ガラス試料の調製

試料組成は $(50-x/2)\text{BaO}-(50-x/2)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{B}_2\text{O}_3$, $x = 0-12 \text{ mol}\%$ である。原料には $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ (純度 99.99%, 白辰化学研究所製) と B_2O_3 (純度 99.9%, 添川理化学製) を用いた。所定の組成に原料を秤量した後、磁性乳鉢と乳棒で混合した。バッチ量は 10–20 g である。混合粉末はシリカルツボに入れ、 500°C で 2 時間仮焼することで原料中の水分を低減した後、 1250°C で 1 時間大気中にて熔融を行った。熔融した後、予め加熱したグラファイト製モールドに流し出し、引き続きガラス転移温度で 1 時間アニールを行い、その後室温まで 1°C min^{-1} で冷却することでガラス試料を作製し、以下の評価に用いた。

リン酸塩ガラスの特性は残存する OH 量の影響を受けることから^[5], 赤外分光分析装置 (IR440, 島津製作所製) を用い、以下の式に従いガラス中に含まれる OH 量を算出した^[6]。

$$\alpha_{\text{OH}}=300 \times \log(T_0/T_D)/d \quad (1)$$

ここで、 T_0 は波長 $2 \mu\text{m}$ での透過率、 T_D は OH の吸収帯 $\sim 3.6 \mu\text{m}$ (2800 cm^{-1}) での透過率、 d は試料の厚さ[mm]である。

2. 2 特性評価

ガラス転移温度 T_g と結晶化開始温度 T_x は示差熱分析装置 (DTA) (TG-8120, リガク製) を用い、評価した。試料形状は約 1–2 mm の塊または $100-150 \mu\text{m}$ 径の粉末であり、試料量は 20 mg である。DTA 試料は昇温速度 $10^\circ\text{C min}^{-1}$ で 800°C まで加熱した。一つの組成に対し、少なくとも 3 回の測定を行った。

結晶化過程を調査するために、 $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}$ の平板状ガラス試料と DTA 試料と同様の粉末状ガラス試料について熱処理を行った。昇温速度は $10^\circ\text{C min}^{-1}$ とし、所定の温度まで昇温した後、室温まで冷却し結晶化の有無を確認した。結晶相は X 線回折装置 (RINT2000, リガク製) で同定した。

熱膨張係数は $16-20 \text{ mm}$ の棒状試料を用い、熱機械分析装置 (TMA) (TMA8310, リガク製) にて $30^\circ-450^\circ\text{C}$ で決定した。

密度は白灯油 (ケロシン) を浸液に用い、アルキメデス法で求めた。密度の測定誤差は $\pm 0.01 \text{ g cm}^{-3}$ である。

ガラスの軟化状態における粘度 η ^[7]は TMA を用い、ペネトレーション法^[8]で $10^7-10^{11} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ の範囲にて求めた。試料は直径約 5 mm, 3–4 mm 厚さのディスク状ガラスであり、表面は鏡面に仕上げている。各温度での η を次式にて求めた。

$$\eta = Wt/A \quad (2)$$

ここで、 W は荷重[g], t は Ni 製ピン (直径 0.5 mm) がある一定深さ (ここでは $100 \mu\text{m}$) 試料へ貫入するのにかかる時間[s], A は装置定数であり、粘度と温度の関係が既知の標準試料 NBS711 を用いて求めた。

ガラス試料の耐水性を評価するために、MCC-1 静的試験法^[9]でガラスの蒸留水への浸出挙動を調べた。試料サイズは $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}$ であり、6 つの面はすべて鏡面に仕上げている。試料を 70°C の熱水

中に 72 時間（3 日間）浸漬した後，試料重量の減少量は次式で求めた。

$$[\text{Weight loss}] = \Delta W / S \quad (3)$$

ここで ΔW は浸漬前後での重量変化[kg]， S は試料の表面積[mm²]である。測定は各組成について 3 回行い，平均値を算出した。

2.3 構造解析

微細構造はレーザー顕微鏡（VK-8550，キヤノン製）または FE-SEM（S-4500，HITACHI 製）を用い，観察した。ガラス構造は顕微ラマン分光分析装置（NSR-2100，JASCO 製）を用い，ラマン分光法で解析した。ガラス粉末の表面における化学結合状態を評価するために，酸素の O1s 準位の束縛エネルギーを X 線光電子分光分析装置（XPS）（AXIS165，Kratos 製）を用い，評価した^[10]。励起光源はモノクロの AlK_α線（ $h\nu=1486.49$ eV）である。XPS スペクトルはガウシアンカーブでフィッティングを行い，波形分離を行った。大気中での表面状態を知るために，XPS 測定用粉末試料は DTA 試料粉末の調製と同様の方法でアルミナ製乳鉢と乳棒で粉碎した後，直ちに数 nm 厚さの Au をコーティングし XPS 測定のための真空チャンバへ移動した。O1s の結合エネルギーは Au の ⁴F_{7/2} 準位の結合エネルギー（84 eV）を基準として求めた。

3. 結 果

3.1 残存 OH 量

いずれのガラス試料も肉眼では無色透明であり，分相の傾向は認められなかった。 ~ 2600 cm⁻¹ の OH 吸収帯における吸収係数 α_{OH} は $2.9\text{--}4.2$ cm⁻¹ の範囲にあり， $C_{\text{OH}}=30 \times 10^{-4}$ ^[6] から算出した OH 残存量は $84\text{--}127 \times 10^{-4}$ mass% である。OH の残存量は B₂O₃ の添加量とは無関係であり，再現性の高い特性データを得るためには問題がないものと判断された。

3.2 耐結晶化性

Fig. 1 に(a)バルクおよび(b)粉末状の BP および BPB ガラスについて，DTA 曲線を示す。Fig. 1(a)よりバルク試料では B₂O₃ の添加量の増大とともに， T_g と T_x のいずれも徐々に増大しており，3 mol%

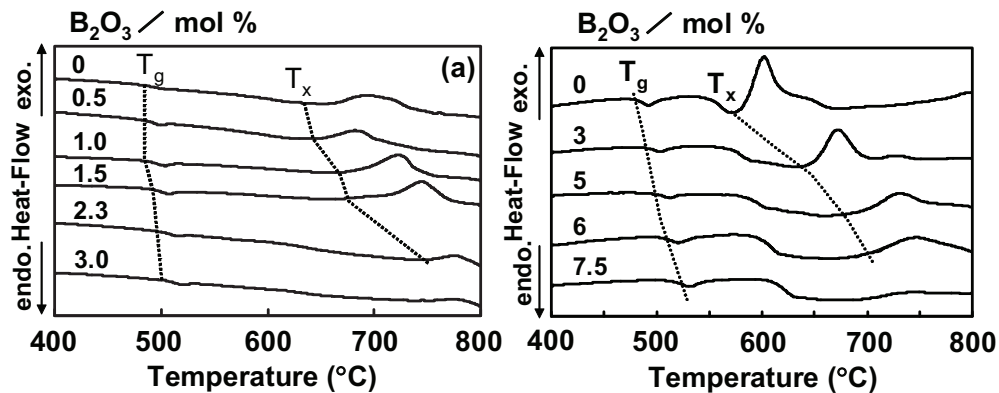


Fig. 1. DTA curves of (a) chunk and (b) powdered BP and BPB glasses with various B₂O₃ concentrations.

B_2O_3 の試料では、 T_x が観察されないことがわかる。また Fig. 1(b)より粉末試料では B_2O_3 の添加量の増大とともに T_g と T_x のいずれも増大しているものの、3 mol% B_2O_3 でも結晶化挙動が認められており、7.5 mol% B_2O_3 で T_x が存在しないことが知られる。これらの結果は B_2O_3 の添加によって BPB ガラスの耐結晶化性が向上することを意味している。

Fig. 2 は 50BaO–50P₂O₅ の結晶化ピーク温度 (690°C) で 10 分間熱処理したバルク試料の外観を示している。 B_2O_3 無添加試料(a)では表面結晶化により白濁しているのに対し、3 mol% B_2O_3 の試料(b)では軟化により巨視的形狀は変形しているものの、全く結晶化しておらず、無色かつ透明であることがわかる。X 線回折の結果より熱処理した BP ガラスの結晶相はバリウムメタリン酸塩 Ba(PO₃)₂ であった。

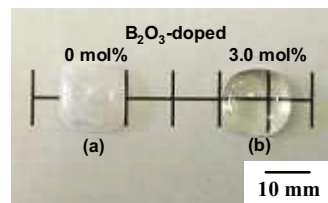


Fig. 2. Appearance of (a) BP and (b) BPB glasses heat-treated at 690°C for 10 min.

Fig. 3(a)および(b)はそれぞれ 730°C で 10 分間熱処理した 47.5BaO–47.5P₂O₅–5B₂O₃ ガラス粉末焼成体および 750°C で 10 分間熱処理した 46.25BaO–46.25P₂O₅–7.5B₂O₃ ガラス粉末焼成体のレーザー顕微鏡写真である。730°C は DTA の結果で 47.5BaO–47.5P₂O₅–5B₂O₃ ガラス粉末の結晶化ピーク温度に対応している (Fig. 1(b))。いずれの試料も熱処理後は軟化しており、47.5BaO–47.5P₂O₅–5B₂O₃ ガラスでは、粒界のトレース (跡) と見られる箇所において、微細な結晶の析出が確認された (Fig. 3(a))。一方 46.25BaO–46.25P₂O₅–7.5B₂O₃ ガラスでは、粘性流動によるガラス粒子同士の焼結が進行しているものの、微結晶の析出は認められなかった。

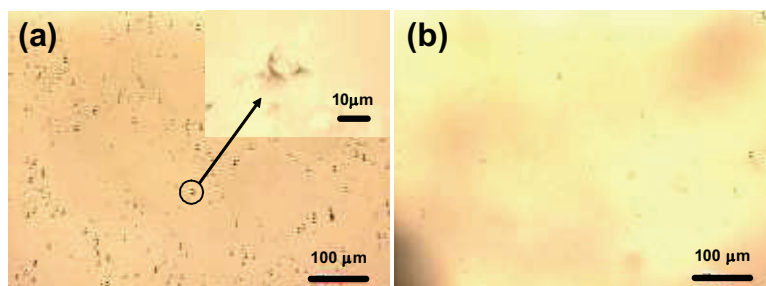


Fig. 3. Laser micrographs of (a) 47.5BaO–47.5P₂O₅–5B₂O₃ glass treated at 730°C for 10 min and (b) 46.25BaO–46.25P₂O₅–7.5B₂O₃ glass treated at 750°C for 10 min.

以上のように、DTA と熱処理した試料の外観および微細構造の観察から、 B_2O_3 の添加により BPB ガラスの耐結晶化性が向上し結晶化することなくガラス状態での軟化が可能であること、バルク試料と比較して、粉末試料では結晶化の抑制により多くの B_2O_3 の添加が必要であることが判明した。

3.2 特性

Fig. 4(a)および(b)にそれぞれ(a)熱膨張係数および(b)密度の B_2O_3 含有量に伴

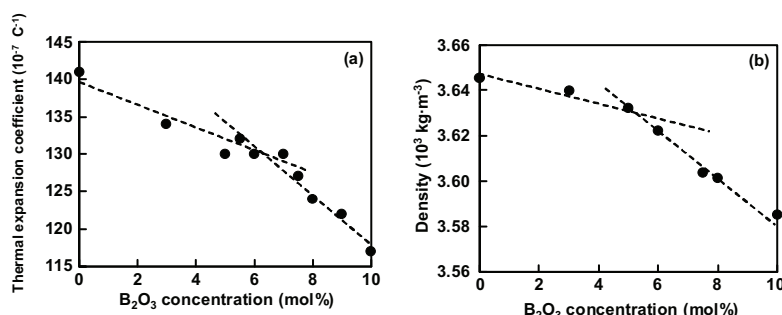


Fig. 4. Variations of (a) thermal expansion coefficient and (b) density with B_2O_3 concentration in BPB glasses.

う変化を示している。B₂O₃含有量の増大とともに、熱膨張係数と密度のいずれも小さくなっている。またいずれの物性においても、6 mol% B₂O₃ 付近を境に物性値の組成依存性を示す点線の傾きが変化する傾向にあり、この組成の前後でガラス構造が変化していることを暗示している。

Fig. 5(a)および(b)はペネトレーション法で求めたBPおよびBPBガラスの粘度のアレニウスプロットである。等粘度を示す温度(等粘度温度)を比較した場合、B₂O₃含有量とともに等粘度温度は増大している。

Table 1はBPおよびBPBガラス

における浸出試験の結果である。表中には1日当たりの重量減少量を算出し、平均的な溶出速度として表示している。Table 1からB₂O₃含有量の増大とともに溶出速度は増大しており、B₂O₃の添加はBPBガラスの耐水性を劣化させることがわかる。Fig. 6は浸出試験後のBPおよびBPBガラス表面のSEM写真である。B₂O₃無添加のBPガラスでは研磨キズや0.5 μm以下の小さな穴のみが認められるのに対し

(Fig. 6(a)), B₂O₃を添加したBPBガラスでは約100 nm径の球状ナノ粒子の存在が認められる(Fig. 6(b))。この微粒子の存在量はB₂O₃含有量の増大とともに増える傾向にあり、微粒子の生成はB₂O₃成分と熱水との反応に起因するものと判断される。

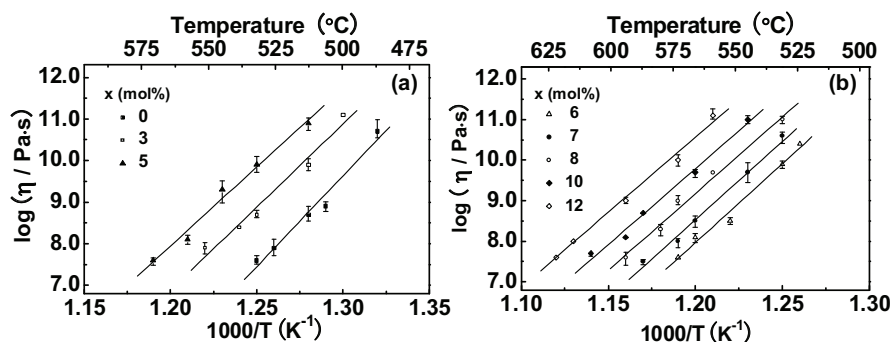


Fig. 5. Log viscosity versus reciprocal temperature for BP and BPB glasses with various B₂O₃ concentrations. (a) 0–5 mol% B₂O₃ and (b) 6–12 mol% B₂O₃. The plots show average values with error bars. The plots without error bars mean that the error ranges are smaller than the sizes of the plot symbols. The lines are linear least square fits to experimental data.

Table 1 Average dissolution rate of BP and BPB glasses. The samples were immersed into distilled water at 70°C for 72 h. The pH after immersion test is also shown in this table.

B ₂ O ₃ (mol%)	0	3	7.4	10
Average dissolution rate (kg mm ⁻² day ⁻¹)	4.6 × 10 ⁻¹⁰	1.9 × 10 ⁻⁹	5.3 × 10 ⁻⁹	1.6 × 10 ⁻⁸
pH (after)	6.3 – 6.4	6.0 – 6.9	5.3 – 5.8	4.6 – 5.2

Measured 3 – 5 times for each composition.

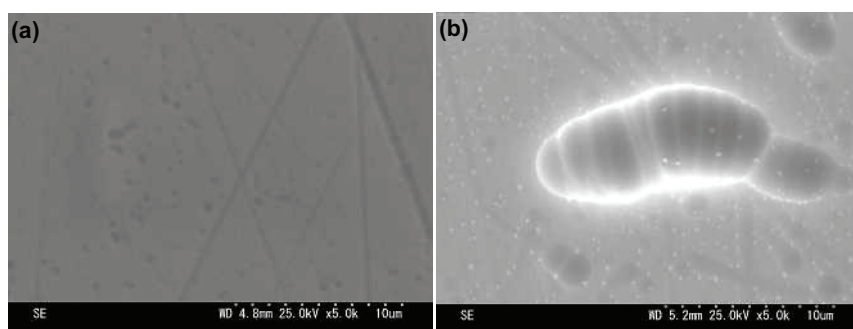


Fig. 6. SEM micrographs of surfaces of BP and BPB glasses immersed into distilled water at 70°C for 72 h. (a) 0 mol% B₂O₃ and (b) 10 mol% B₂O₃.

3.3 ガラス構造

Fig. 7はBPガラスおよびBPBガラスのラマン散乱スペクトルである。リン酸塩ガラスの基本的な PO_4 四面体の構成単位は Q^i (i は PO_4 四面体1個当りの架橋酸素の数)^[11]で表される。BPガラスでは $1000\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ にP-O結合による非架橋酸素の対称性および非対称性伸縮振動が認められる。 $620\text{--}820\text{ cm}^{-1}$ にはP-O-Pによる架橋酸素の対称性および非対称性伸縮振動が存在している^[11]。BPガラスにおける 1180 cm^{-1} の散乱帯はメタリン酸塩の Q^2 ユニットに帰属される。BPBガラスでは $600\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ と $1050\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ に散乱帯が存在し、 B_2O_3 含有量の増大とともにそれらの強度は増大している。 $600\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ の散乱帯はリングタイプのメタボレート^[12]に帰属され、 $1050\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ の散乱帯はダイボレートグループ (DBG)^{[13], [14]}や B^{3+} に囲まれた $[\text{PO}_4]^{3-}$ 四面体 ($\text{PO}_4\text{--BO}_4$ グループ)^{[15], [16]}に帰属されることから、これらの陰イオンがBPBガラスでは形成されることを示している。

Fig. 8はBPBガラス粉末表面のO1s XPSスペクトルである。Fig. 9に示すO1s XPSスペクトルの波形分離の結果からP-O-P (架橋酸素), P-O⁻ (非架橋酸素) およびP-O-B結合を含むものと判断される。Fig. 10は波形分離した各ピークの相対面積から求めたP-O-B結合の存在割合である。図より大気中で粉砕することで調製したBPBガラス粉末の表面には、 $\leq 6\text{ mol}\%$ B_2O_3 の領域では、P-O-PおよびP-O結合のみが存在し、 $\geq 6\text{ mol}\%$ B_2O_3 ではこれらの結合に加えてP-O-B結合し、 B_2O_3 含有量とともにその存在割合が増大することがわかる。次章ではBPBガラスの特性と構造との関係について検討する。

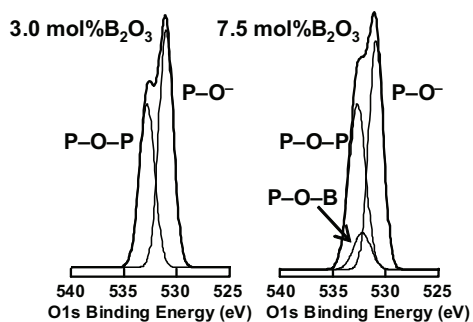


Fig. 9. O1s spectra of two types of BPB glasses for spectral deconvolution.

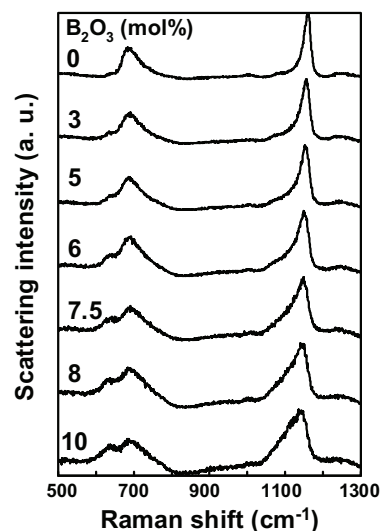


Fig. 7. Raman spectra of BP and BPB glasses.

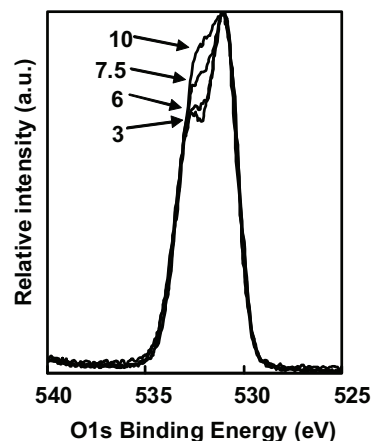


Fig. 8. O1s XPS spectra of BPB glasses.

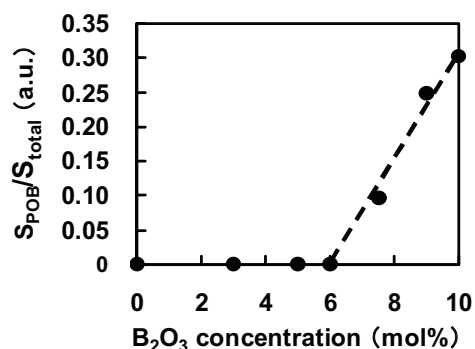


Fig. 10. Variation of P-O-B bonds fraction with B_2O_3 concentration at the surface of powdered BPB glasses. The fraction was determined by the deconvolution of XPS O1s spectra.

4. 考 察

3章で記述したように、 B_2O_3 の添加により $BaO-P_2O_5-B_2O_3$ (BPB)ガラスの結晶化に対する熱的安定性は向上する (Fig. 1(a), (b))。また B_2O_3 の含有量の増大とともに、熱膨張係数 (Fig. 4(a)) と密度 (Fig. 4(b)) は小さくなり、ペネトレーション法で求めた 10^7-10^{11} Pa·s における等粘度温度 (Fig. 5(a), (b)) は高くなる傾向にある。これらの特性の B_2O_3 含有量依存性はガラス構造の変化と関連付けることができる。

Fig. 11 はラマン分光の結果から推定した BPB ガラスの構造模式図である。BP ガラスは PO_4 四面体が鎖状に連なった構造を呈しており、その空き間に Ba イオンが存在している。高温での軟化過程では、 Q^2 鎖状構造の部分的な再配列が進むものと考えられる^[4]。 B_2O_3 を添加した場合には、ダイボレートグループ (DBG) 等ホウ酸塩陰イオンの存在による Q^2 鎖状構造の部分的な架橋が起こるものと推定される。このガラス構造の変化に伴い、BPB ガラスでは耐結晶化性の向上、ガラス転移温度の増大や熱膨張係数の低下が認められる。

また Fig. 4(a), (b)に示したように、特性の組成依存性において直線の傾きから 6 mol% B_2O_3 を境に2つの領域が認められる。これらの領域の境界は BPB ガラス粉末において T_x の有無 (Fig. 1(b)) や XPS による BPB ガラス粉末表面の化学結合状態の変化 (Fig. 10) と概ね対応している。即ち、 ≥ 6 mol% B_2O_3 の領域では BPB ガラス表面において P-O-B 結合が存在しており、P-O-B 結合の存在が BPB ガラス粉末の耐結晶化性と関係があるものと考えられる。

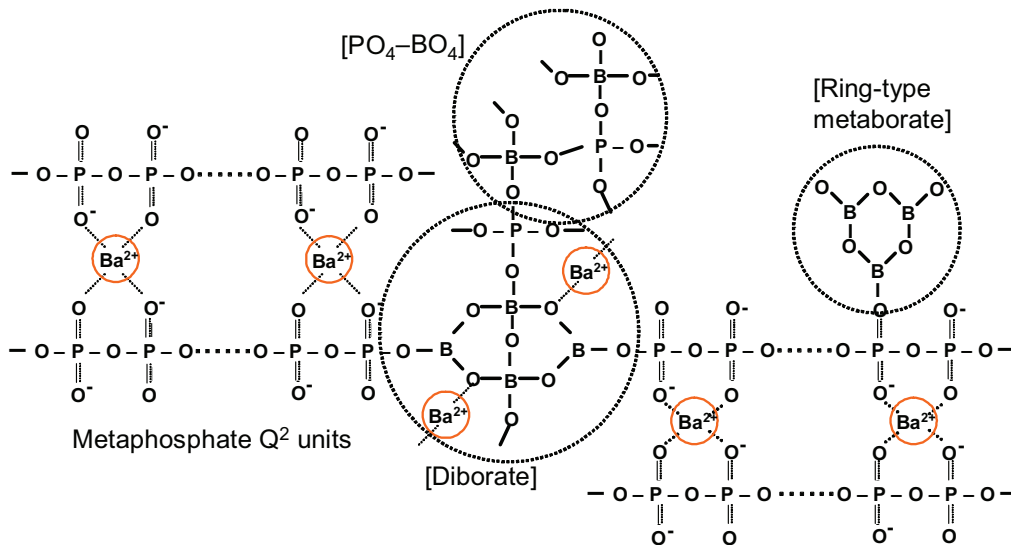


Fig. 11. A schematic structural model of BPB glasses consisting of PO_4 Q^2 units with ring-type metaborate, diborate, and PO_4-BO_4 groups.

P-O-B 結合が形成される理由はラマン分光の結果から推定すると、 PO_4 四面体に結合したDBGまたは SiO_4 四面体類似の PO_4-BO_4 グループによるものである。Fig. 11に示すように、DBGではB原子1個あたり1個のP-O-B結合が形成されるのに対し、 PO_4-BO_4 グループではB原子1個あたり4個のP-O-B結合が形成されることから、後者の方がP-O-B結合の形成には大きく寄与することになる。 B_2O_3

の添加に伴うガラス構造の変化についてはさらに詳細な検討を必要とする。 $\leq 6 \text{ mol\% B}_2\text{O}_3$ の領域では主に DBG による Q^2 鎖状構造の架橋が起こり、バルク状ガラスの耐結晶化性については向上が認められるものの、粉碎過程を経由した粉末の表面では B_2O_3 無添加と同様の結合状態になるため軟化過程で表面結晶化が進行する。一方、 $\geq 6 \text{ mol\% B}_2\text{O}_3$ では DBG に加えて $\text{PO}_4\text{-BO}_4$ ネットワークの形成により、ガラス粉末表面に P-O-B 結合が存在し、粉末状態での耐結晶化性が向上する。

なお耐水性については Table 1 に示したように、 B_2O_3 の添加とともに悪くなる傾向にある。ラマン分光の結果によれば、リングタイプのメタボレート (Fig. 11) が認められることから、微視的には B_2O_3 が偏在しており、このメタボレートの存在が BPB ガラスの耐水性と関係があるものと考えられる。

5. 結 言

$(50-x/2)\text{BaO}-(50-x/2)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{B}_2\text{O}_3$, $x = 0-12 \text{ mol\%}$ の組成を有する $\text{BaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ (BPB) バルクガラスにおいて、 B_2O_3 含有量の増大とともにガラス転移温度および等粘度温度は増大し、熱膨張係数と密度は減少する。ラマン分光によれば、BPB ガラスはメタリン酸塩の Q^2 鎖状構造に加えて、リングタイプメタボレート、ダイボレートおよび $\text{PO}_4\text{-BO}_4$ グループから構成されている。少量 (3 mol%) の B_2O_3 の添加による BPB バルクガラスの耐結晶化性の向上はダイボレートの存在によるものである。XPS の結果によれば、 $\geq 6 \text{ mol\% B}_2\text{O}_3$ での BPB ガラス粉末の耐結晶化性の向上は粉末表面に存在する P-O-B 結合と関連付けられる。 B_2O_3 の添加により BPB ガラスの耐水性は劣化する傾向にあり、この結果はリングタイプメタボレートの存在と関係があるものと考えられる。

7. 謝 辞

本研究は九州大学大学院総合理工学府修士課程学生の前田尚志君、野中航君の協力によって行われた。ここに特記して感謝の意を表します。

7. 引 用 文 献

- [1] H. Takebe, Y. Baba, M. Kuwabara, "Compositional Dependence of Water Durability in Phosphate Glasses", Proceedings of XX1st International Congress on Glass, Z10, 2007.
- [2] H. In, H. Takebe, K. Morinaga, "Low Photo-Elastic Characteristics of $\text{BaO-P}_2\text{O}_5$ Glasses", Journal of the Ceramic Society of Japan, 111, 6, pp.426 - 429, 2003.
- [3] P. E. Hart, M. G. Mesko, J. E. Shelby, "Crystallization and Phase Diagram in the Sodium Barium Metaphosphate System", Journal of Non-Crystalline Solids, 263&264, pp.305 - 311, 2000.
- [4] T. Harada, H. In, H. Takebe, K. Morinaga, "Effect of B_2O_3 Addition on the Thermal Stability of Barium Phosphate Glasses for Optical Fiber Devices", Journal of American Ceramic Society, 87, 3, pp.408 - 411, 2004.
- [5] H. Namikawa, M. Munakata, "Effects of the Residual Water on the Transformation Temperature and the Structure of $\text{BaO-P}_2\text{O}_5$ Glasses", Journal of the Ceramic Society of Japan, 73, 2, pp.86 - 94, 1965.
- [6] H. Ebendorff-Heidepriem, W. Seeber, D. Ehrt, "Dehydration of Phosphate Glasses", Journal of Non-Crystalline Solids, 163, 1, pp.74 - 80, 1993.

- [7] H. Takebe, W. Nonaka, J. Cha, M. Kuwabara, "Properties of BaO-B₂O₃-P₂O₅ Glasses for Active Optical Fibres", *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology B*, 48, 3, pp.113 - 116, 2007.
- [8] 藤野茂, 井尻英幸, 清水史幸, 森永健次, "ファイバー化のためのガラスの広域粘度測定", *日本金属学会誌*, 62, 1, pp.106 - 110, 1998.
- [9] H. Takebe, Y. Baba, M. Kuwabara, "Dissolution Behavior of ZnO-P₂O₅ Glasses in Water", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, 28-29, pp.3088 - 3094, 2006.
- [10] T. Harada, H. Takebe, M. Kuwabara, "Effect of B₂O₃ Addition on the Structure of Bulk and Powdered Barium Phosphate Glasses", *Journal of American Ceramic Society*, 89, 1, pp.247 - 250, 2006.
- [11] R. K. Brow, "Review: The Structure of Simple Phosphate Glasses", *Journal of Non-crystalline Solids*, 263&264, pp.1 - 28, 2000.
- [12] B. N. Meera, J. Ramakrishna, "Raman Spectral Studies of Borate Glasses", *Journal of Non-crystalline Solids*, 159, 1-2, pp.1 - 21, 1993.
- [13] E. I. Kamitsos, M. A. Karakassides, G. D. Chryssikos, "A Vibrational Study of Lithium Borate Glasses with High Li₂O Content," *Physics and Chemistry of Glasses*, 28, 5, 203 - 209, 1987.
- [14] E. I. Kamitsos, M. A. Karakasside, "Structural Studies of Binary and Pseudo Binary Sodium Borate Glasses of High Sodium Content," *Physics and Chemistry of Glasses*, 30, 1, pp.19 - 26, 1989.
- [15] A. Adamczyk, M. Handke, "The Isotopic Effect and Spectroscopic Studies of Boron Orthophosphate (BPO₄)," *Journal of Molecular Structure*, 555, 1-3, pp.159 - 164, 2000.
- [16] T. Tsuchiya, T. Moriya, "Anomalous Behavior of Physical and Electrical Properties in Borophosphate Glasses Containing R₂O and V₂O₅," *Journal of Non-crystalline Solids*, 38&39, pp.323 - 328, 1980.