

Li₂O-TiO₂-P₂O₅계 유리의 구조와 전기적 성질

윤기현[†] · 곽만석 · 이용근*

연세대학교 세라믹공학과

*연세대학교 치과대학 치과생체재료공학교실 및 연구소

(2003년 1월 8일 접수; 2003년 2월 17일 승인)

Structure and Electrical Properties of Li₂O-TiO₂-P₂O₅ Glasses

Ki Hyun Yoon,[†] Man Seok Kwak, and Yong-Keun Lee*

Department of Ceramics Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Department and Research Institute of Dental Biomaterials & Bioengineering,

Yonsei University College of Dentistry, Seoul 120-751, Korea

(Received January 8, 2003; Accepted February 17, 2003)

초 록

50Li₂O-xTiO₂-(50-x)P₂O₅의 조성을 가진 유리에서 중간산화물인 TiO₂의 치환량을 증가시키면서 유리를 제조하여 전기 전도도의 변화를 고찰하였다. TG-DTA를 이용하여 열적 특성을 관찰하였으며, FT-IR을 이용하여 유리의 구조변화를 관찰하였다. TiO₂의 양이 증가함에 따라 밀도와 유리 전이온도는 증가하였다. 이는 유리 내에서 P-O-Ti 교차결합이 형성되면서 결합 강화가 발생하기 때문이다. 전기 전도도는 TiO₂ 치환량과 함께 증가하여 x=20에서 1.27×10⁻⁶ S/cm(상온)의 최대값을 나타내었다. 전기 전도도는 유리의 지배적 구조가 pyrophosphate unit으로 변화하면서 크게 증가하는 것을 관찰할 수 있었으며, 이는 비가교 산소의 증가로 인한 Li⁺ 이동도의 증가 때문이다.

ABSTRACT

Electrical conductivity of 50Li₂O-xTiO₂-(50-x)P₂O₅ glasses has been studied with an increase of the intermediate TiO₂ content. Thermal properties were observed from TG-DTA measurement and the variation of glass structure was investigated by FT-IR. The density and glass transition temperature increased with an increase of the TiO₂ content. These results were attributed to the fact that bond strengthening was occurred because of the formation of P-O-Ti cross linkages in the glass. The ionic conductivity increased with TiO₂ content and a maximum value, 1.2×10⁻⁶ S/cm showed at x=20. The ionic conductivity showed a large increase as a result that the pyrophosphate group become the predominant structural unit. This result can explain that Li ions mobility increased as a number of non-bridging oxygen on phosphate units increased.

Key words : Ionic conductivity, Phosphate glass, TiO₂, Non-bridging oxygen

1. 서 론

최근 리튬 고체 전해질 재료는 다양한 화학적 적용, 높은 전압과 에너지 밀도를 갖는 배터리 재료로의 활용과 같은 장점 때문에 많은 연구가 이루어져 왔다.¹⁾ 리튬 고체 전해질 재료는 결정질과 유리질로 구분되어질 수 있는데, 유리 전해질은 균등한 이온 전도성과 박막 제조의 용이함 그리고, 입계가 존재하지 않는다는 장점을 가지고 있다.^{2,3)} 유리 전해질의 망목 형성제로는 SiO₂, B₂O₃, P₂O₅ 등이 이용되고 있으며, 이중 인산염 유리가 높은 전도도

를 나타낸다고 보고되었다.⁴⁾ 인산염 유리는 고체 전해질 이외에도 레이저 산업과 광 정보 전송 분야에서도 잠재적 능력을 가지고 있다. 인산염 유리는 낮은 화학 안정성을 갖는 단점이 있으나 이는 Al₂O₃, TiO₂ 등의 중간산화물을 첨가에 의해 개선되어지며, 전기 전도도도 증가한다고 보고되었다.⁵⁻⁷⁾

인산염 유리는 조성에 따라 구조 변화가 발생한다. 이는 유리의 망목을 형성하고 있는 PO₄ 사면체에서 산소원자와 인접 원자와의 결합 방식에 따라 ultraphosphate, metaphosphate, pyrophosphate, orthophosphate 구조로 변하게 된다. 이 구조 변화에 의해 유리의 여러 가지 물성에 변화를 가져온다고 보고되었으며, 따라서 인산염 유리의 구조에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{8,9)}

본 연구에서는 Li₂O를 50 mol%로 고정하고 P₂O₅ 대신

[†]Corresponding author : Ki Hyun Yoon

E-mail : khyoon@yonsei.ac.kr

Tel : +82-2-2123-2847 Fax : +82-2-392-1680

TiO₂로 치환하면서 유리를 제조하여 최대의 전기 전도도를 얻고자 하였으며, 중간산화물인 TiO₂의 증가에 따른 밀도와 유리 전이온도의 변화를 관찰하고자 하였다. FT-IR을 이용하여 유리의 구조를 해석하여 전기 전도도와 유리 구조와의 관계를 고찰하였다.

2. 실험방법

유리 제조의 원료로는 Li₂CO₃, H₃NH₃PO₄, TiO₂를 사용하였다. 임의의 주어진 몰 조성에 따라 조합한 후 알루미늄나 유-발에서 혼합하였다. 혼합된 batch를 백금도가니에 넣고 700~1350°C의 온도범위에서 1h 동안 용융하였다. 용융액을 가열된 황동판 사이에서 성형한 후 바로 유리전이온도보다 10°C 높은 온도에서 서냉을 실시하였다. 서냉된 유리는 육안과 XRD 분석을 통해 비정질 상태임을 확인하였다. 판상으로 성형된 유리는 다이아몬드 절단기로 절단한 후 SiC 연마지로 연마하여 15×15×2(±0.02) mm³의 크기로 제조하였다. 제조된 유리는 수분과의 반응을 피하기 위해 데시케이터에 보관하였다.

밀도는 아르키메데스법을 이용하여 측정하였고, 유리 전이온도를 알아보기 위해 분말 시편을 10 K/min 승온 속도로 TG-DTA(Setaram, TG-DTA 92)를 측정하였다. 전기 전도도는 Impedance/gain-phase analyzer(solatron SII260)를 이용하여 25~250°C의 온도 범위에서 측정된 복소 임피던스에서 얻은 저항으로부터 계산하였다. 유리의 화학 결합의 변화를 관찰하기 위해 KBr과 1:200의 비로 혼합하여 FT-IR(FT IR-300E, Jasco) 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유리의 밀도 및 유리전이온도

50Li₂O-xTiO₂-(50-x)P₂O₅ 조성에 따라 유리를 제조하여 XRD를 측정된 결과, x=20까지 균질한 유리를 제조할 수 있었다. 제조된 유리 시편의 밀도를 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. 일반적으로 TiO₂의 분자량(79 g)이 P₂O₅의 분자량(142 g) 보다 작기 때문에 P₂O₅ 대신 TiO₂를 치환하면 밀도가 감소할 것으로 짐작할 수 있다. 그러나, 결과에서 보듯이 TiO₂의 치환량이 증가하면서 밀도는 증가하였다. 이 결과는 TiO₆가 유리 내 PO₄ 사면체 사이의 이중결합 산소와 교차 결합을 형성하면서 망목 형성에 참여하는 중간 산화물(intermediate)로 작용하기 때문이다.¹⁰⁾

Fig. 2는 TG-DTA 측정으로 얻어진 유리 전이온도(T_g)의 변화를 나타낸 것이다. x(TiO₂ 치환량)가 증가함에 T_g 도 선적으로 증가한다. x=12.5에서 약간의 기울기 변화를 노인 후 다시 증가하였다. x에 따른 T_g 의 상승은 Li₂O/P₂O₅계 비가 증가하면서 가교 결합을 하고 있는 P-O-P 결합이 감소하고, 강한 공유결합 특성을 가진 P-O-Ti 교차

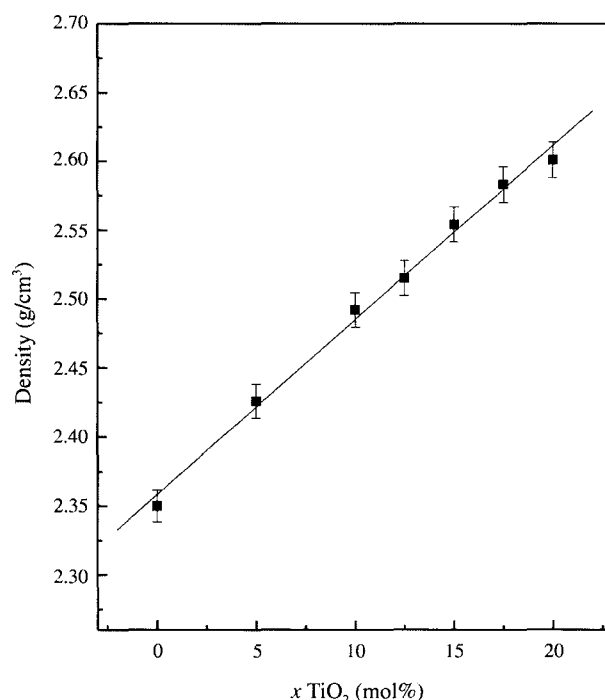


Fig. 1. Density of 50Li₂O-xTiO₂-(50-x)P₂O₅ glasses.

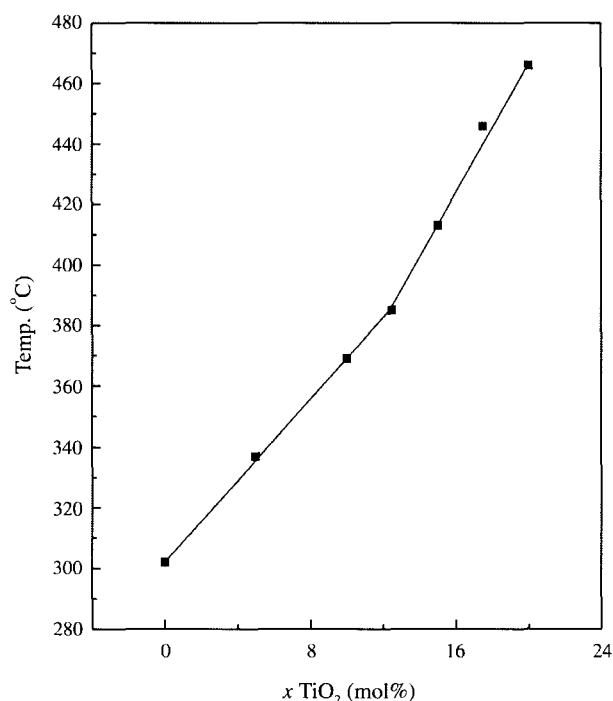


Fig. 2. Glass transition temperature of 50Li₂O-xTiO₂-(50-x)P₂O₅ glasses.

결합이 증가하여 유리 망목의 결합 강화가 발생하였기 때문이다.¹¹⁾ T_g 의 기울기 변화는 인산염 유리의 구조변화에 의한 것이며, 이에 대하여는 3.3절에서 자세히 논하였다.

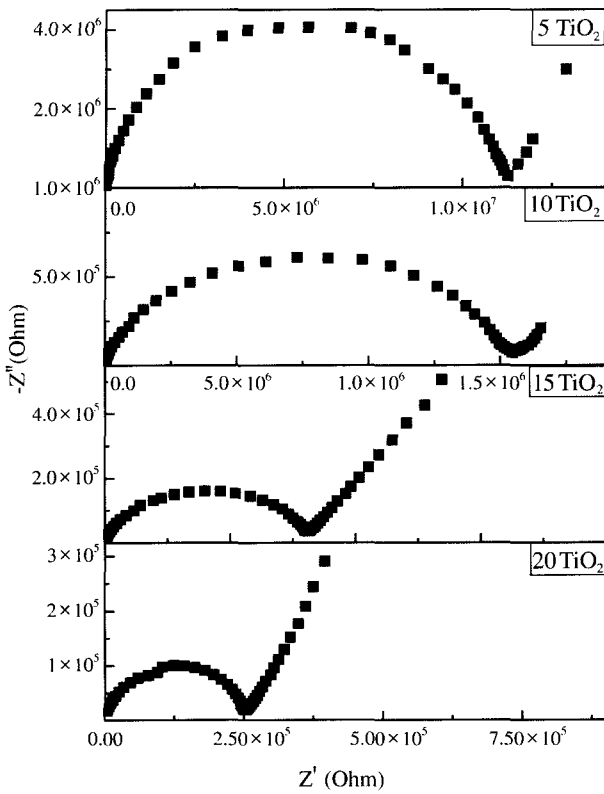


Fig. 3. Complex impedance of 50Li₂O-xTiO₂-(50-x)P₂O₅ glasses.

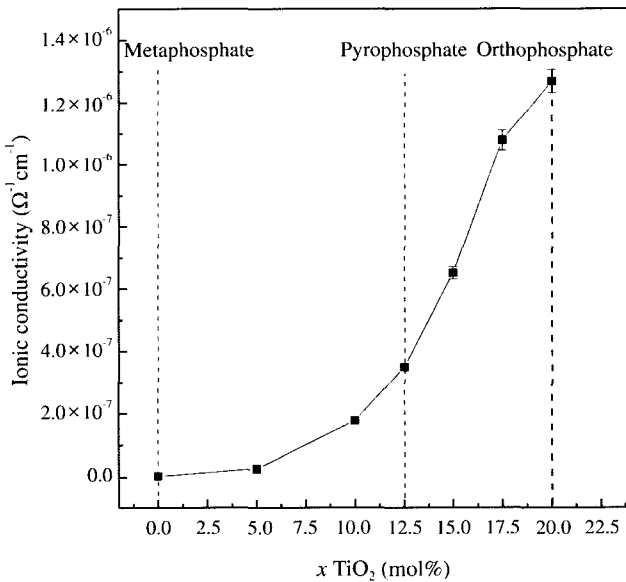


Fig. 4. Ionic conductivity of 50Li₂O-xTiO₂-(50-x)P₂O₅ glasses.

3.2. 유리의 이온 전기 전도도

상온에서 측정된 복소 임피던스의 Z'대 Z''의 그림을 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보듯이 전형적인 비정질의 임피던스 곡선이 나타났으며, 반원의 연장선과 가로축과 만나는 Z' 값이 유리의 bulk 저항을 나타낸다. 저항은 x=5

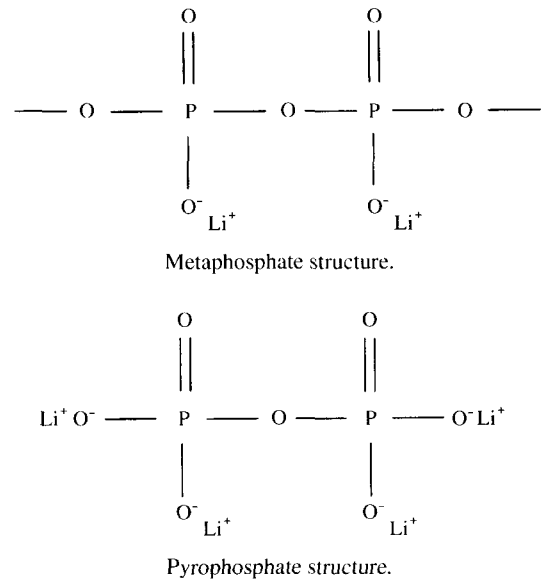


Fig. 5. Structure of phosphate glass.⁴⁾

에서 11 MΩ이고, 점차 감소하여 x=20 시편에서는 214 kΩ으로 약 50배 감소하였다.

교류 복소 임피던스에 의해 측정된 직류 저항으로부터 직류 전기 전도도를 계산하여 Fig. 4에 나타내었다. TiO₂의 치환량이 증가하면서, 전기 전도도는 2.52×10⁻⁸ S/cm (x=5)에서 1.27×10⁻⁶ S/cm(x=20)로 약 10² 증가하였다. 문헌¹²⁾에 보고된 LiPO₃ 유리의 전기 전도도는 2.5×10⁻⁹ S/cm로 본 실험에서 측정된 최고 전기 전도도인 1.27×10⁻⁶ S/cm와 비교해 볼 때 TiO₂ 중간 산화물의 도입에 의해 약 10³배 증가함을 알 수 있다.

Fig. 4에서 이온 전기 전도도가 x=12.5에서 기울기가 급격히 증가함을 볼 수 있는데, 이는 유리의 구조가 Fig. 5와 같이 metaphosphate unit이 지배적인 구조에서 pyrophosphate unit이 지배적인 구조¹⁰⁾로 변하면서 비가교 산소의 양이 증가하였기 때문에 hopping에 참여하는 이온의 수와 이동도가 증가하였기 때문이다.

한 종류의 전기 운반자로 이루어진 산화물 유리의 전기 전도도를 다음과 같은 식으로 계산되어진다.¹³⁾

$$\sigma = nZe\mu \tag{1}$$

위 식에서, n은 단위 cm³당 운반자 이온의 수, Ze는 전하, μ는 운반자 이온의 이동도이다. 식에서 전기 전도도를 증가시키기 위해서는 운반자 이온의 농도를 높이거나, 운반자 이온의 이동도를 증가시켜야 한다. 조성의 변화로 이 두 가지를 모두 변화시킬 수 있다.

본 실험에서 P₂O₅ 대신 TiO₂를 치환함으로써 발생한 전기 전도도의 증가는 Li⁺ 이온 농도와 Li⁺ 이온 이동도의 증가에 의한 것임을 알 수 있다. 어떤 인자가 더 지배적인지를 알아보기 위하여, Li⁺ 이온의 농도를 밀도와 조성

Table 1. Thermal and Electric Properties of Li₂O-TiO₂-P₂O₅ Glasses

Composition (mol%)			Density (g/cm ³)	Li ⁺ conc. (×10 ²²) (# Li/cm ³)	T _g (°C)	σ (×10 ⁻⁷) (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)
Li ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂				
5)	50	0	2.35	1.65	302	0.02
5)	45	5	2.426	1.77	337	0.25
5)	40	10	2.492	1.88	369	1.77
5)	37.5	12.5	2.514	1.94	385	3.47
5)	35	15	2.554	2.01	412	6.51
5)	32.5	17.5	2.583	2.07	446	10.78
5)	30	20	2.6	2.13	466	12.68

으로부터 계산하여 Table 1에 나타내었다.¹⁴⁾ Li⁺ 이온이 일정하게 증가하나, 전기 전도도는 Fig. 4에서 보듯이 곡선의 형태로 증가함을 볼 수 있다. 식(1)으로부터 판단해 볼 때 TiO₂에 의한 전기전도도의 변화는 리튬이온 농도의 증가보다는 비가교 산소와 정전기적 결합을 하고 있는 리튬이온의 전도 경로(conduction pathway) 증가에 의한 이동도 증가가 더 지배적인 인자로 작용한다고 판단할 수 있다.²⁾

온 전기 전도도의 온도 의존성을 알아보기 위하여, 상온 ~260°C의 온도범위에서 복소 임피던스를 측정하여 전기 전도도를 계산하였다. 측정된 전기 전도도를 Arrhenius plot (lnσ vs 1/T)으로 그려 Fig. 6에 나타내었다. 측정된

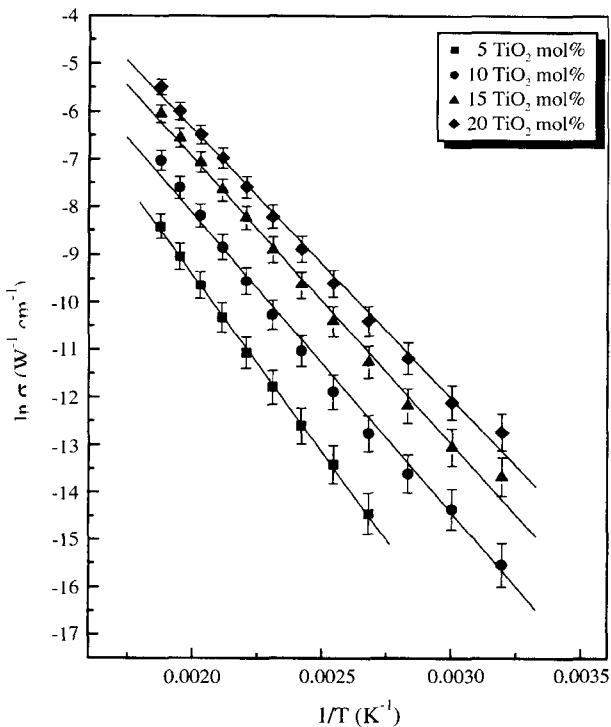


Fig. 6. Arrhenius plot of 50Li₂O-xTiO₂-(50-x)P₂O₅ glasses.

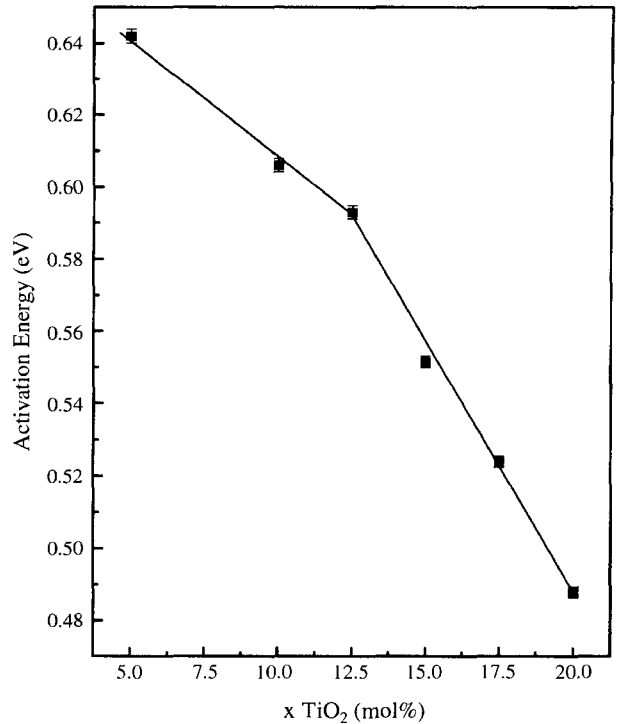


Fig. 7. Activation energy of 50Li₂O-xTiO₂-(50-x)P₂O₅ glasses.

값을 Linear fitting한 결과 직선 상에 놓였으며, 시편에 따라 기울기가 변함을 관찰할 수 있었다.

Fig. 7은 조성에 따른 유리의 전도에 대한 활성화에너지를 나타낸 것이며, 활성화 에너지는 아래 Arrhenius 식으로부터 구하였다.¹⁰⁾

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

여기서, σ_0 는 pre-exponential factor, E_a 는 전기전도에 대한 활성화 에너지, R 은 기체상수이다. 여기서 활성화 에너지는 이동 이온(Li⁺)에 대한 에너지 장벽에 해당하며 활성화 에너지가 낮으면 이온의 이동이 쉬워지므로 전기 전도도가 증가하게 된다. 그림에서 보듯이 x 가 증가하면서 활성화 에너지는 감소한다. 특히, $x=12.5$ 에서 기울기의 변화가 발생하는데 이는 유리의 구조 변화에 의해 비가교 산소가 급증하기 때문이다. 따라서, 활성화 에너지의 변화가 크기 때문에 전기 전도도도 큰 기울기를 보이며 증가한다고 판단할 수 있다.¹⁵⁾

3.3. 유리의 구조분석

FT-IR spectra는 P₂O₅ 조성을 가진 삼성분계 유리시편의 구조적 변화를 간접적으로 알려준다. 400~1600 cm⁻¹ 사이 영역에서 50Li₂O-xTiO₂-(50-x)P₂O₅ 유리의 FT-IR absorption spectra를 Fig. 8에 나타내었다. P₂O₅의 양이 감소하면서 spectra의 형상에 큰 변화가 발생하였다. 인산염 유리의 지

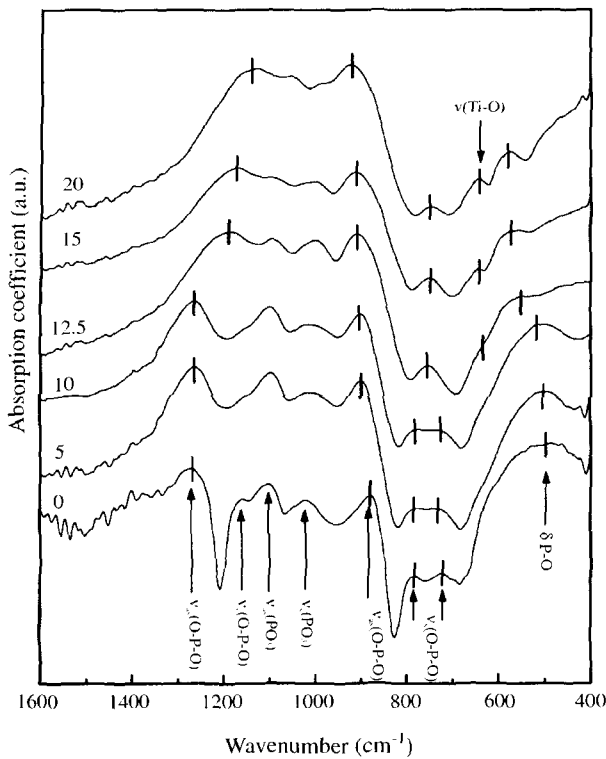


Fig. 8. FT-IR spectra of $50\text{Li}_2\text{O}-x\text{TiO}_2-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5$ glasses.

배적 구조가 metaphosphate에서 pyrophosphate로 전환되면서 band가 확실히 구분되며, 흡수에 대한 세기도 점점 감소되는 것을 볼 수 있다. LiPO_3 유리의 spectrum에서는 metaphosphate와 관련된 대표적인 5개의 band를 볼 수 있다. 주파수가 1273 cm^{-1} 에서 PO_2 asymmetric stretching vibration band($\nu_{as}(\text{O-P-O})$), 1163 cm^{-1} 에서 PO_2 symmetric stretching vibration band($\nu_s(\text{O-P-O})$), 882 cm^{-1} 에서 P-O-P 결합의 ν_{as} mode, 786 과 723 cm^{-1} 에서 P-O-P 결합의 ν_s mode ($\nu_s(\text{P-O-P})$), 490 cm^{-1} 에서 P-O 결합의 bending vibration mode($\delta(\text{P-O})$)가 각각 관찰되었다.^{6,16)} 1100 과 1022 cm^{-1} 에서의 band는 각각 (PO_3)의 ν_{as} , ν_s mode이다.¹⁰⁾

TiO_2 의 양이 5, 10 mol%인 유리에서는 Q^2 인산염 사면체에서 2개의 비가교 산소와 결합한 P 원자의 진동에 의해 발생하는 $\nu_{as}(\text{O-P-O})$ 의 band가 1270 cm^{-1} 부근에서 강하게 발생하다가 12.5 mol% 이상에서는 1170 cm^{-1} 근처로 크게 이동하였다. 이는 알칼리 이온에 의해 PO_4 사면체 group 중의 가교 산소결합이 비가교 산소결합으로 교환되면서 이온 결합의 발생으로 전하밀도가 증가하기 때문이다. 또한 band의 세기도 TiO_2 양이 증가하면서 감소하였다.^{2,3)} Q^2 인산염 사면체에서 한 개의 가교산소와 비가교 산소 결합으로 이루어진 $\nu_s(\text{O-P-O})$ 는 $1160\sim 1140\text{ cm}^{-1}$ 근처에서 작은 이동만을 보이며 형성되었다. $x=0\sim 10$ 유리에서 P-O-P 결합에 의해 형성된 $\nu_s(\text{P-O-P})$ 는 2개의 band로 발생한 후, $x=12.5$ 이상에서는 750 cm^{-1} 영역에서 1개의 band로 변화

하는 것을 볼 수 있었다. 또한 TiO_2 양의 증가에 의해 $\nu_{as}(\text{P-O-P})$ 의 위치가 높은 주파수로 이동하였고, 세기도 감소하는 현상이 발생하였다. 이런 P-O-P와 관련된 band의 변화는 $\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ 비의 증가에 의해 유리 내에서 형성된 인산염 chain의 평균 길이가 감소하였기 때문이다. 786 cm^{-1} 에서 $\nu_s(\text{P-O-P})$ band가 1개로 형성되는 것은 pyrophosphate 구조의 IR spectrum 특성으로 보고되었으며, $x=12.5$ 이상에서는 pyrophosphate unit이 지배적임을 알 수 있다.¹⁰⁾ 480 cm^{-1} 에서 형성된 흡수 band는 $\delta(\text{P-O})$ 에 의한 것으로 점점 위치가 높은 주파수로 이동하여 $x=20$ 에서는 580 cm^{-1} 에서 발생하였다. 이는 orthophosphate unit의 양이 증가하였음을 보여준다.

TiO_2 의 양이 증가하면서 650 cm^{-1} 부근에서는 band가 형성되었다. 이것은 변형된 TiO_6 팔면체의 Ti-O 결합에 의해 발생하는 vibration이라고 보고되었다.¹⁰⁾ TiO_2 의 치환으로 $\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ 비가 증가하면서 P-O-P 가교결합이 끊어지고, P-O-Ti 결합이 형성된다는 것을 알 수 있다.¹⁷⁾ 그러므로, TiO_2 양의 증가로 공유 결합인 P-O-Ti 결합이 증가하고, 혼합 망목형성 특성이 나타나게 되어 T_g 와 밀도는 증가하게 된다.

이온 전기 전도도와 유리의 구조변화의 관계를 볼 때, 12.5 mol% 이상에서 전기전도도가 급증하는 것은 인산염의 구조가 pyrophosphate unit의 지배구조로 전환되면서, 비가교 산소의 수가 급증하여 비가교 산소와 정전기적 인력에 의해 결합하고 있는 Li^+ 이온의 이동도 증가에 의한 것이다.

4. 결 론

$50\text{Li}_2\text{O}-x\text{TiO}_2-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5$ 의 조성을 갖는 유리에서 x 를 증가시키면서 밀도, 유리 전이온도, 이온 전기 전도도를 관찰하였다. x 가 증가하면서 밀도와 유리 전이온도도 증가하였다. 이는 유리 구조에서 P-O-Ti 결합이 형성되면서 인산염 chain과 chain 사이를 연결하여 결합력이 증가하였기 때문이다. 전기 전도도 역시 x 에 따라 증가하여 $x=20$ 에서 최대값을 보였으며, 그 변화는 유리 구조의 변화에 민감하게 반응하였다. Pyrophosphate unit이 지배적인 구조를 이루는 $x=12.5$ 이상에서 전기 전도도가 크게 증가함을 관찰할 수 있었으며, 이는 $\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ 비의 증가로 비가교 산소가 증가하게 되고, Li^+ 이온 전도 경로(conduction pathway) 증가로 이동도가 증가하였기 때문이다. 전기 전도도와 유리 전이온도의 변화로부터 인산염 유리의 구조가 물성에 큰 영향을 주고 있음을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. M. Abid, A. Shaim, and M. Et-tabirou, "Glass-forming Region and Electrical Properties of $\text{Li}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5$

- Glasses," *Mater. Res. Bull.*, **36** 2453-61 (2001).
2. C. H. Lee, K. H. Joo, J. H. Kim, S. G. Woo, H. J. Sohn, T. Kang, Y. Park, and J. Y. Oh, "Characterizations of a New Lithium Ion Conducting Li₂O-SeO₂-B₂O₃ Glass Electrolyte," *Solid State Ionics*, **149** 59-65 (2002).
 3. H. L. Tuller, D. P. Button, and D. R. Uhlmann, "Fast Ion Transport in Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **40** 93-118 (1980).
 4. Y. M. Moustafa and K. El-Egili, "Infrared Spectra of Sodium Phosphate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **240** 144-153 (1998).
 5. A. Shaim, M. Et-tabirou, L. Montagne, and G. Palavit, "Role of Bismuth and Titanium in Na₂O-Bi₂O₃-TiO₂-P₂O₅ Glasses and a Model of Structural Units," *Mater. Res. Bull.*, **37** 2459-66 (2002).
 6. E. Metwalli and R. K. Brow, "Modifier Effects on the Properties and Structures of Aluminophosphate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **289** 113-22 (2001).
 7. S. Muthupari and K. J. Rao, "Thermal and Infrared Spectroscopic Studies of Binary MO₃-P₂O₅ and Ternary Na₂O-MO₃-P₂O₅ (M=Mo or W) Glasses," *J. Phys. Chem. Solid*, **5** 553-61 (1996).
 8. R. K. Brow, "Nature of Alumina in Phosphate Glass : I, Properties of Sodium Aluminophosphate Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [4] 913-18 (1993).
 9. R. K. Brow, "Review: The Structure of Simple Phosphate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **263** & **264** 1-28 (2000).
 10. A. Shaim and M. Et-tabirou, "Role of Titanium in Sodium Titanophosphate Glasses and a Model of Structural Units," *Mate. Chem. Phys.* in press.
 11. L. Montagne, G. Palavit, A. Shaim, M. Et-Tabirou, P. Hartmann, and C. Jager, "Structure and Ionic Conductivity of Sodium Titanophosphate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **293** 719-25 (2001).
 12. K. Maraganandam and M. Seshasayee, "Structures Studies on Mixed Glass Former Li₂O-P₂O₅-Sb₂O₃ System," *Phys. Chem. Glasses*, **40** [5] 287-91 (1999).
 13. N. M. Tallan, "Electrical Conductivity in Ceramics and Glass," *Marcel Dekker INC.*, 565-66 (1983).
 14. L. Zang, H. Hu, C. Qi, and F. Lin, "Spectroscopic Properties and Energy Transfer in Yb³⁺/Er³⁺ Doped Phosphate Glasses," *Optical Materials*, **17** 371-77 (2001).
 15. J. Fu, "Fast Li⁺ Ion Conduction in Li₂O-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂-P₂O₅ Glass-ceramic," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [7] 1901-63 (1997).
 16. D. Ilieva, B. Jivov, D. Kovacheva, Ts. Tsacheva, Y. Dimitriev, G. Bogachev, and Ch. Petkov, "FT-IR and Raman Spectra of Gd Phosphate Crystal and Glses," *J. Non-Cryst. Solids*, **293-295** 562-68 (2001).
 17. R. K. Brow, D. R. Tallant, and W. L. Warren, "Spectroscopic Studies of the Structure of Titanophosphate and Calcium Titanophosphate Glasses," *Phys. Chem. Glasses*, **38** [6] 300-06 (1997).