

锂铝硅磷酸盐玻璃的紫外透射性能与玻璃结构

崔乔乔 丁明烨 倪亚茹 陆春华

(南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

摘要 石英玻璃因为其紫外(UV)透射性能较好,常被用来作为紫外探测器的窗口材料。但是它的热膨胀系数较小,如果和其他材料直接封接,就会产生内应力,从而对材料造成损伤。为此,以 SiO_2 、 P_2O_5 、 Al_2O_3 、 Li_2O 作为组分,制备紫外透射性能好(波长 200 nm 处,最高达到 56%)、热膨胀系数高,同时具有较好稳定性的透紫外玻璃。利用固体核磁共振(MAS-NMR)、红外光谱(FTIR)对玻璃的局部结构进行表征和研究。结果表明,玻璃中的硅原子处于 4 配位状态;磷原子开始是 3 配位态,随着 Al_2O_3 含量的增加,磷氧四面体中出现了非桥氧键 $\text{P}-\text{O}\cdots\text{Li}$,而铝原子的平均配位数不断减少; $\text{Si}-\text{O}-\text{P}$ 键、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 键以及 $\text{P}-\text{O}-\text{Al}$ 键的出现,表明三个组分之间相互交联,形成一个整体; $\text{Si}-\text{O}-\text{P}$ 键越少, $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键越多,紫外透射率越高。

关键词 材料;光学玻璃;紫外透过性能;魔角变换-核磁共振;硅磷酸盐

中图分类号 TQ171 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201333.1116004

Ultra-Violet Transmission and Structure of Lithium Aluminum Silicate-Phosphate Glasses

Cui Qiaoqiao Ding Mingye Ni Yaru Lu Chunhua

(School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing, Jiangsu 210009, China)

Abstract Silica glasses are often used as the window material of ultra-violet (UV) detector due to having a high UV transmittance. However, this glass is not allowed to connect with other materials directly for its lower thermal expansion coefficient, otherwise, the innerstress can damage the materials. Therefore, using SiO_2 , P_2O_5 , Al_2O_3 , Li_2O as the components, the optical glasses with the high UV transmittance (the maximum up to 56% at 200 nm wavelength), high thermal expansion coefficient and good stability is prepared. The local structure of glasses is studied by magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS-NMR) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The results show that Si atoms in the glasses are located in the 4-coordinated states and phosphate groups are similar with ultraphosphate groups Q^3 originally. And with the Al_2O_3 content increased, there is a non-bridge oxygen ($\text{P}-\text{O}\cdots\text{Li}$). At the same time, the average of Al coordination number gradually reduces. The formation of $\text{Si}-\text{O}-\text{P}$, $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ and $\text{P}-\text{O}-\text{Al}$ bridge oxygens indicates that the cross-linking among the three components is caused to form a three-dimensional network structure. Moreover, the UV transmittance can be improved when increasing $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ bonds and decreasing $\text{Si}-\text{O}-\text{P}$ bonds.

Key words materials; optical glass; ultra-violet transmittances; magic angle spinning-nuclear magnetic resonance; silicate-phosphate

OCIS codes 010.1030; 040.7190; 160.2540; 300.6300

1 引言

石英玻璃是最常见的紫外透过材料之一^[1],在深紫外区拥有较高的透射率。但是,由于其热膨胀系数低(5.6×10^{-7}),与其他材料直接进行封接时会产生内应力,导致材料受到破坏。同时,石英玻璃的

制备工艺较复杂,成本较高。因此,需要找一些合适的替代材料。

目前,许多关于透紫外玻璃的研究主要集中在硼酸盐、硅酸盐、磷酸盐和氟化物玻璃方面,还有小部分重金属氧化物玻璃^[2-3]。Ehrt^[4]研究了磷酸

收稿日期: 2013-04-12; 收到修改稿日期: 2013-06-19

基金项目: 江苏省创新学者攀登项目(SBK200910148)、江苏省自然科学基金(BK2010553)、江苏省高校自然科学研究重点项目(10KJA430016)

作者简介: 崔乔乔(1988—),男,硕士研究生,主要从事透紫外玻璃制备方面的研究。E-mail: joejoeqiaoqiao@126.com

导师简介: 陆春华(1974—),男,教授,主要从事光电功能材料方面的研究。E-mail: chhlu@njut.edu.cn

盐、氟化物和硼硅酸盐等不同类型的玻璃的紫外吸收和诱导辐射的内因、外因。熔制条件、杂质离子和桥氧键的含量是引起玻璃紫外吸收的主要原因^[4-6]。原料的纯度对透射率有很大的影响,原料中铁和钛离子的含量超过 $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ 时,会使玻璃在 200 nm 处的透射率减小 20%^[4]。Shih 等^[1] 探讨了 SrO-ZnO-P₂O₅ 体系玻璃的紫外透过性能和化学稳定性。用 SrO 来替代 ZnO,提高了玻璃的化学稳定性,但紫外透射率降低了。当氟化物的含量增加到 36% 时,氟磷酸盐玻璃的紫外截止波长有一个最大值^[7]。此外,包含 GeO₂、Gd₂O₃、BaO 和 SrO/La₂O₃ 等重金属玻璃的紫外吸收极限较短^[8]。

现有的研究^[7]表明,磷酸盐玻璃的紫外透射率较高,热膨胀系数较大,可以被用来制备紫外玻璃。但由于化学稳定性太差,纯的磷酸盐玻璃没有太大的实用价值。本文在实验中引入了化学稳定性好,紫外透射率高的 SiO₂,制备出硅磷酸盐玻璃。同时,为了保证玻璃结构的稳定,引入了 Al₂O₃ 和 Li₂O 来调控玻璃结构,以期制备出性能良好的透紫

外玻璃。利用紫外分光光度计(UVPC)、红外光谱(FTIR)、固体核磁共振(MAS-NMR),研究了四元 SiO₂-P₂O₅-Al₂O₃-Li₂O 体系玻璃的光学性能和局部结构。

2 实验过程

2.1 玻璃制备

制备 Li₂O-SiO₂-P₂O₅-Al₂O₃ 玻璃的配方如表 1 所示,以 SiO₂(色谱纯,大于 99.99%)、Al(OH)₃(色谱纯,大于 99.99%)、Li₂CO₃(光谱纯,99.998%)、NH₄H₂PO₃(化学纯,大于 99%) 为原料。保持 P₂O₅ 及 Li₂O 含量配比不变,改变 Al₂O₃ 添加量,同时 SiO₂ 的含量相应减少,经过熔制获得不同组分的玻璃。准确称料,混匀,装入氧化铝坩埚中。首先 180 °C 预烧 1 h,以除去粉料中的水和氨气。然后以 3 °C/min 加热到 1550 °C,并保温 3 h。将熔融玻璃液倒入模具成型。脱模后再次在退火炉中 550 °C 下保温 2 h,以消除残余热应力。

表 1 SiO₂-P₂O₅-Al₂O₃-Li₂O 体系玻璃的特征参数

Table 1 Characteristic parameters of the SiO₂-P₂O₅-Al₂O₃-Li₂O serial glasses

No.	Composition (mole fraction) / %				T _g / °C	α / (10 ⁻⁶ °C)	Drop ratio / (g·cm ⁻² ·min ⁻¹)	T (200 nm) / %
	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Li ₂ O				
SA-1	46	38	4	12	673	7.847	4.96 × 10 ⁻⁷	16.50
SA-2	42	38	8	12	682	5.815	4.08 × 10 ⁻⁷	45.01
SA-3	38	38	12	12	695	6.401	2.78 × 10 ⁻⁷	55.58
SA-4	34	38	16	12	693	5.456	3.97 × 10 ⁻⁷	48.87

2.2 测试表征

溶解速率表示单位面积上的玻璃在单位时间内质量损失的快慢(g·cm⁻²·min⁻¹)。将抛光的玻璃片浸泡在去离子水中,在 50 °C 下处理 24 h,测试其损失的重量,通过进一步计算获得它的溶解速率,以此来衡量玻璃化学稳定性的高低;采用 PCY-II 型高温卧式热膨胀仪,以 6 °C/min 的升温速率,从室温加热到 800 °C,测量热膨胀系数(α),同时利用美国 PerkinElmer 型差热分析仪确定玻璃化转变温度(T_g),升温速率为 10 °C/min;将玻璃样品两面抛光,至厚度 2 mm,采用日本岛津 UV-3101PC 型分光光度计测试玻璃在 200~700 nm 范围内的紫外-可见光(UV-VIS)透射率(T);采用美国 Nicolet 公司的 Nxeus670 型傅里叶变换红外-激光拉曼仪测试样品中的化学键和官能团;采用 Bruker 公司 AVANCE400 核磁共振仪,旋转速率为 5 kHz 的固体探头进行 ²⁹Si、²⁷Al 和 ³¹P 的 MAS-NMR 测试,参比样为四甲基硅烷,钇铝石榴石和 85% 的磷酸,共

振磁场为 79.49、104.26、161.98 MHz。

3 结果与讨论

3.1 玻璃结构

图 1 展现了玻璃的 ²⁹Si 核磁共振光谱。如图所示,SA-1 样品曲线上有一个各向同性的共振峰,化学位移在 -1.04×10^{-4} 处,还有一个不对称的宽峰位于 -1.15×10^{-4} 附近。其他三条曲线上都只有一个不对称峰,化学位移在 $(-1.12 \sim -1.22) \times 10^{-4}$ 之间。这些不对称的共振峰可以拟合成一个、两个或者三个高斯共振峰(如图 1 所示)。拟合峰的面积比以及它们的化学位移如表 2 所示。SA-1 和 SA-4 两个样品在 -1.04×10^{-4} 处的共振峰(实线)是因为在 [SiO₄] 基团周围形成了一个 Si-O-Al 桥氧键^[9],记为 Q⁴(Si-O-Al)。这个共振峰也有可能为 Q³ 配位,即 [SiO₄] 基团周围有一个非桥氧键(Si-O···Li),但根据文献^[10],硅磷共存时,会发生

下列反应：

$P-O-P + Si-O \cdots M \rightarrow P-O \cdots M + Si-O-Si$,
 故 -1.04×10^{-4} 处的共振峰是 $Si-O-Al$ 键引起的。中间峰(虚线)是典型的 Si 原子处于满配位态 Q^4 (Q^N 代表 $[SiO_4]$ 基团中有 N 个 $Si-O-Si$ 键, $0 \leq N \leq 4$) 的共振峰^[11], 这里被标记为 Q^4 ($Si-O-Si$)。在 $(-1.15 \sim -1.22) \times 10^{-4}$ 之间的峰(SA-3 样品除外)表明玻璃结构中存在 $Si-O-P$ 键^[12]。该配位态用 Q^4 ($Si-O-P$) 来表示。随着 Al_2O_3 逐渐替代 SiO_2 , $Si-O-Al$ 键从 SA-2 和 SA-3 两个玻璃结构中消失了。并在 SA-4 玻璃中再次出现, 但是它所占比例要比 SA-1 小很多。根据文献[9], 在 Si 和 Al 共存的玻璃体系中, Loewenstein 规则是适

用的, 因此结构中不可能生成 $Al-O-Al$ 键, Al 和 Si, P 连接形成 $P-O-Al, Si-O-Al$ 键。在硅酸盐结构中形成的 $Si-O-Al$ 键中的 Al 主要处于 $[AlO_5]$ 体中^[9], 所以这里应该是相对更稳定的 $P-O-Al$ 键取代了 $Si-O-Al$ 键^[10]。SA-3 样品曲线上只有一个 Q^4 ($Si-O-Si$) 配位态, 表明玻璃中形成了类似于石英玻璃的结构^[13]。由此可以推出, 该样品结构是由独立的 SiO_2 组成的无定型相和铝磷酸盐相所组成。 Q^4 ($Si-O-P$) 配位态在硅酸盐结构中占有很大比例, 表明磷原子和硅原子之间通过氧形成了程度较深的交联。这是由于 P_2O_5 的存在会提高 SiO_2 活性系数^[10], 促进了磷原子与硅原子之间的连接。

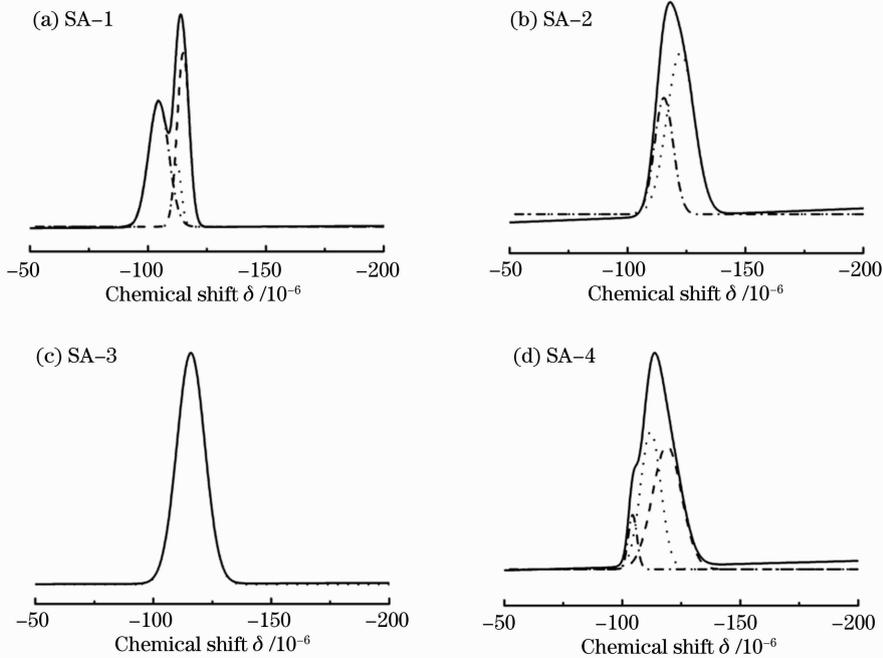


图1 SA系列玻璃的 ^{29}Si 核磁共振谱[实线: Q^4 ($Si-O-Al$); 虚线: Q^4 ($Si-O-Si$); 点划线: Q^4 ($Si-O-P$)]

Fig. 1 ^{29}Si NMR spectra of SA serial glasses [Solid: Q^4 ($Si-O-Al$); dot: Q^4 ($Si-O-Si$); dash dot: Q^4 ($Si-O-P$)]

表2 ^{29}Si 核磁共振谱拟合峰的相对面积比以及化学位移

Table 2 ^{29}Si NMR deconvolutions and chemical shifts

No.	Q^4 ($Si-O-P$) $\delta_{iso}/10^{-6}$	Area / %	Q^4 ($Si-O-Si$) $\delta_{iso}/10^{-6}$	Area / %	Q^4 ($Si-O-Al$) $\delta_{iso}/10^{-6}$	Area / %
SA-1	-115.0	40.7	-112.3	10.5	-104.5	48.8
SA-2	-122.5	67.2	-115.4	32.8		0
SA-3		0	-115.9	100		0
SA-4	-119.0	52.3	-112.3	40.8	-104.4	6.9

玻璃的 ^{27}Al 和 ^{31}P 核磁共振谱如图2所示。在 ^{27}Al 谱图中, 所有样品都有三个共振带位于 $+30 \times 10^{-6}$, $+5 \times 10^{-6}$ 和 -20×10^{-6} 附近, 分别对应于

$[AlO_4]$ 、 $[AlO_5]$ 和 $[AlO_6]$ 三个配位态^[14]。这三个化学位移与文献[15]中报道的关于 $[Al(OP)_4]$ 、 $[Al(OP)_5]$ 和 $[Al(OP)_6]$ 对应的位移是一致的。这

表明玻璃结构中铝氧基团与磷酸盐基团有着紧密的连接。从表 3 中可以看出,随着 Al_2O_3 含量的逐渐增多,铝氧四面体 $[\text{AlO}_4]$ 的相对比例也在不断增加,到了 SA-4 样品中已经成为铝的主要配位态,而铝氧八面体 $[\text{AlO}_6]$ 的减小以及 $[\text{AlO}_5]$ 微弱的增加,表明了铝原子的平均配位数逐渐减小。作为网络中间体,随着铝氧四面体 $[\text{AlO}_4]$ 基团增多, Al_2O_3 逐渐从网络修饰体转变成网络形成体^[16]。 $[\text{AlO}_4]$ 基团中的 Al—O 键的键能更强,这使得它与 Si、P 形

成的桥氧键更稳定,从而提高了玻璃的连通性^[10]。铝氧四面体的形状与硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 以及磷氧四面体 $[\text{PO}_4]$ 相似,所以玻璃网状结构的扭曲形变变小了。此外,铝氧四面体基团的增多也有利于 P—O—Al 键的形成,由于四面体中 +3 价的铝离子能够平衡 P—O⁻ 键的电荷。这更有利于生成 P—O—Al 键,减少了 Si—O—Al 键,进而使得 Q^4 (Si—O—Al) 减小了。

表 3 ²⁷Al 核磁谱拟合峰的相对面积比以及化学位移
Table 3 ²⁷Al NMR deconvolutions and chemical shifts

No.	$\delta(\text{AlO}_4) / 10^{-6}$	Area / %	$\delta(\text{AlO}_5) / 10^{-6}$	Area / %	$\delta(\text{AlO}_6) / 10^{-6}$	Area / %
SA-1	29.9	10.6	3.9	18.3	-21.3	71.1
SA-2	30.9	17.6	3.5	26.0	-20.4	56.4
SA-3	32.1	31.4	4.4	28.4	-19.1	40.2
SA-4	34.1	41.1	4.7	29.9	-19.3	29.0

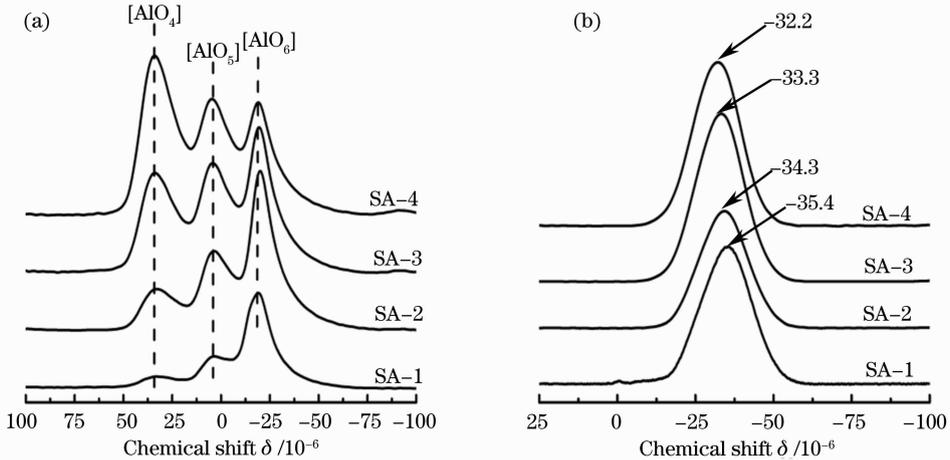


图 2 玻璃样品的(a)²⁷Al和(b)³¹P核磁共振谱

Fig. 2 (a) ²⁷Al and (b) ³¹P NMR spectra of the glasses

³¹P 光谱中[见图 2(b)],所有样品都只有一个共振峰位于 -35×10^{-6} 附近,这是一个高配位态的共振峰,可能存在 $\text{Q}^{(2)}$ 和 $\text{Q}^{(3)}$ 两个配位态($\text{Q}^{(N)}$ 代表 $[\text{PO}_4]$ 基团中有 N 个桥氧键, $0 \leq N \leq 3$)。化学位移小于 -34.5×10^{-6} 处的共振峰处于 $\text{Q}^{(2)}$ 配位态^[17],主要是由于网络修饰体 Li^+ 破坏了 P—O—R (R = Al, Si 和 P) 键使之形成非桥氧键。这些共振峰都是标准的对称峰,且半峰全宽达到 15×10^{-6} 左右。宽峰是由于 ³¹P 原子周围结构不均匀导致化学位移分布不唯一而引起的^[10]。这说明了 $[\text{PO}_4]$ 基团的第二配位层的组成是不同的,存在 4 种连接键,即 P—O—Al, P—O—Si 和 P—O—P 桥氧键以及非桥氧键 P—O \cdots Li。同时,这些键在每个磷氧四面体中的数量是不同的。共振带的化学位移不断地向高频率

方向移动,这表明了 ³¹P 原子核的屏蔽减少^[15]。峰的化学位移主要受配位体的电负性影响^[15],电负性越小,化学位移就越大。硅原子和铝原子的电负性都比磷原子要小,所以 Si—O—P 和 Al—O—P 键的形成,降低了磷配位体的电负性。同时,非桥氧键的出现也使得化学位移增大。

$\text{Q}^{(2)}$ 、 $\text{Q}^{(3)}$ 是磷酸盐结构中的两个配位状态,说明了玻璃中磷氧基团由链状结构和三维网状结构共同组成。硅铝磷三个组份通过桥氧键相互连接在一起,形成了一个完整的三维网状结构。同时,网络修饰体 Li^+ 一部分与 P—O 键形成了非桥氧键,还有一部分填充在玻璃网络结构的空隙中,来平衡桥氧键上未中和的电子。随着 Al_2O_3 含量的增加,铝氧基团与硅氧基团之间的交联程度降低,更多的铝被

连接到磷氧基团上。

SA 系列玻璃的红外光谱图给出了关于玻璃结构中化学键和官能团的特征吸收峰,如图 3 所示。所有样品的曲线上均有 4 个主要的特征吸收峰,分别位于 1290,1100,800,450 cm^{-1} 处。此外,在 3440 cm^{-1} 处有一个宽的峰,是由于 OH 基团引起的吸收峰^[18],由图可以看出,随着 Al 的增多,峰逐渐减小,这表明玻璃的耐水性提高了。位于 1100 cm^{-1} 附近的宽峰是由 Si—O 键、P—O 键和铝氧四面体中 Al—O 键的伸缩振动引起的吸收峰叠加而成的^[19-20]。由于化学键的性质相似以及 Si、Al、P 的原子质量相近,这些特征吸收峰无法分辨出来^[20]。PO₂ 反对称伸缩振动 (PO₂)_{as} 吸收峰位于 1290 cm^{-1} 处,它是由于磷氧链状结构 (Q⁽²⁾) 引起的,并逐渐向低频率方向移动。(PO₂)_{as} 出现红移表明 O—P—O 键的链外键角角度减小^[1],这主要是由于更多的铝氧四面体基团与 [PO₄] 基团相连减小了磷酸盐网络的扭曲。800 cm^{-1} 附近的吸收峰是由 Si—O—Si、Si—O—P 和 P—O—P 键的振动叠加起来的^[19]。SA-4 样品的曲线上有一个较弱的吸收峰位于 765 cm^{-1} 处(见图 3 中的小图),它是由于 Al—O—Al 的一维振动伸缩振动引起的^[14]。一般来说,这个吸收峰会 800 cm^{-1} 附近的峰遮住,只有在铝的含量较高时,玻璃结构中才会生成 Al—O—Al 键,主要是由于 Al 和 P、Si 的结合处于饱和状态,同时它在玻璃结构中的量很少,一般很难被发现^[9]。

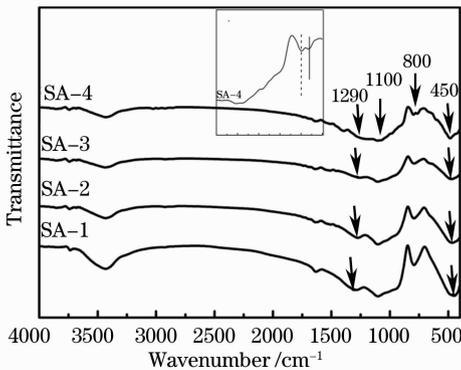


图 3 SA 系列玻璃的红外光谱

Fig. 3 FTIR spectra of SA serial glasses

3.2 玻璃性能

图 4 是玻璃的紫外-可见光透过光谱图,反映了 2 mm 厚的玻璃在 200~700 nm 区间的透射率。样品在 200 nm 处的透射率先逐渐增加到 56% (SA-3),随后减少(详见表 1)。氧化物玻璃的紫外吸收主要是由于氧离子核外电子吸收光子发生激发引起的。电子吸收光子的能力与氧离子和阳离子之间的化学键

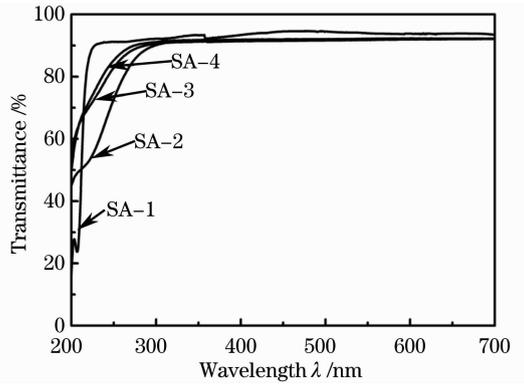


图 4 SA 系列玻璃的紫外-可见透过光谱图

Fig. 4 UV-VIS transmittance spectra of SA serial glasses 的特性有关^[1]。在 SA 系列玻璃中,结构中的桥氧键的改变是影响样品紫外透射率的主要因素。根据 NMR 和已有的研究^[10],硅磷酸盐玻璃结构主要由硅酸盐和磷酸盐两部分组成,铝没有形成独立结构,主要分布在这两个区域内。在硅含量高的区域, Si—O—Si 键比 Si—O—Al 和 Si—O—P 键的键能强。随着铝含量的增加,在 SA-3 样品中, Si—O—Si 键的比例达到一个最大值,而 Si—O—P 和 Si—O—Al 键的变化趋势刚好相反(见表 2)。因此,使得电子发生激发所需的光子能量在 SA-3 样品中最高,200 nm 处的透射率最高。在高磷含量区, P—O—Al 键逐渐取代了 P—O—P 键成为主要的化学键,同时生成了非桥氧键 P—O…Li, 这些都能降低玻璃的紫外透射率。但是铝氧四面体中的 Al—O 键键能更强,相对提高了 P—O—Al 键的能量。SA-2 和 SA-3 两个样品中都不存在 Si—O—Al 键,但是 SA-2 中有相当一部分 Si—O—P 键存在,使得它的 P—O—Al 键比 SA-3 中的少,同时键能较弱,因此,透射率更低。同样地,由于 SA-4 中也有许多的 Si—O—P 键,以及非桥氧键的数量增多,它的透射率也减小了,但是这个玻璃体系中非桥氧键的数量较少,不是影响透射率的主要因素。综上所述, Si—O—P 键的含量是影响样品紫外透射率的主要因素,含量越少,透射率越高。

玻璃样品的水解速率(见表 1)变化趋势和 200 nm 处的紫外透射率一样,而玻璃化转变温度 (T_g) 的变化(见图 5)刚好相反。 T_g 和水解速率一开始的变化主要是由于随着 Si—O—Si 键和铝氧四面体的增多,玻璃结构中的化学键的键能增加使得玻璃结构的刚性增强而引起的^[21-22],另外 P—O—Al 键取代了 P—O—P 键,提高了玻璃的稳定性。随后的改变主要是 Si—O—Si 键被 Si—O—

P 和 Si—O—Al 键所取代引起的,因此,玻璃的水解速率低,玻璃的转变温度(T_g)高,说明了玻璃拥有较好的稳定性。

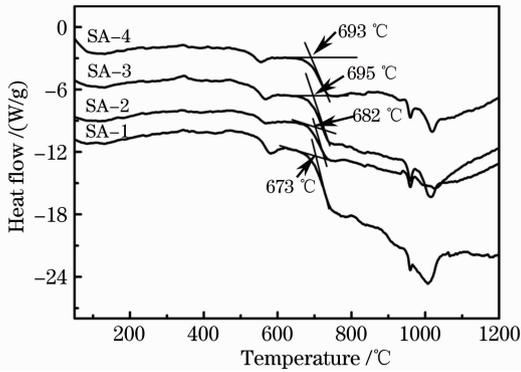


图 5 SA 系列玻璃的玻璃化转变温度(T_g)

Fig. 5 Glass transition temperature (T_g) of SA serial glasses

4 结 论

Al_2O_3 替代 SiO_2 , 玻璃结构是一个三维网状结构。其中,只有磷氧基团中的桥氧键被 Li_2O 破坏,生成了非桥氧键 $P-O\cdots Li$, 与氧连接的阳离子之间发生互换,生成非对称的桥氧键。同时,Al 的平均配位数不断减少,铝氧基团更多地起到修补网络的作用。由于 Si—O—Si 键比 Si—O—P 和 Si—O—Al 键键能大,随着铝含量的增加, Si—O—Si 键在硅酸盐结构中的比例有一个最大值,同时,铝氧四面体的增多,更多高键能的 Al—O 键与磷酸盐形成 P—O—Al 键。这些强键的增多,使得玻璃样品在 200 nm 处的紫外透射率不断增加,在 SA-3 样品中有一个最大值 56%。Si—O—Si 键在硅酸盐结构中所占比例达到最大以及更稳定的 P—O—Al(由于电荷平衡)不断增加,使得 SA-3 样品玻璃化转变温度(T_g)最高,水解速率最低。较低的水解速率,较高的 T_g 保证了玻璃具有较好的稳定性。此外,SA-3 玻璃样品的热膨胀系数比石英玻璃高出一个数量级,这也使得它能够和其他材料直接相连,如金属、陶瓷等。因此,SA-3 样品有取代石英玻璃成为优异的透紫外材料的潜力。

参 考 文 献

- 1 P Y Shih, H M Shiu. Properties and structural investigations of UV-transmitting vitreous strontium zinc metaphosphate [J]. Mater Chem Phys, 2007, 106(2-3): 222—226.
- 2 S Baccaro, R Dall' Igna, P Fabeni, *et al.*. Ce^{3+} or Tb^{3+} -doped phosphate and silicate scintillating glasses [J]. J Lumin, 2000, 87-89: 673—675.
- 3 G Chen, S Baccaro, A Cecilia, *et al.*. Ultraviolet and visible

- transmission spectra of heavy germanate glasses containing Sn^{2+} and Ce^{3+} [J]. J Non-Cryst Solids, 2003, 326-327: 343—347.
- 4 D Ehrh. UV-absorption and radiation effects in different glasses doped with iron and tin in the ppm range [J]. C R Chim, 2002, 5(11): 679—692.
- 5 B Karmakar, P Kundu, R N Dwivedi. Effect of vacuum dehydroxylation on the UV transparency and structure of metaphosphate glasses [J]. Mater Lett, 2001, 47(6): 371—375.
- 6 M Ashraf Chaudhry, M Altaf. Optical absorption studies of sodium cadmium phosphate glasses [J]. Mater Lett, 1998, 34(3-6): 213—216.
- 7 R Kirilova, V Kozhukharov. Synthesis and properties of phosphate dosimeter glasses [J]. Mater Sci Eng B, 1995, 34(2-3): 216—219.
- 8 B Karmakar, P Kundu, R N Dwivedi. UV transparency and structure of fluorophosphate glasses [J]. Mater Lett, 2002, 57(4): 953—958.
- 9 K J D Mackenzie, M E Smith. Multinuclear Solid-State Nuclear Magnetic Resonance of Inorganic Materials [M]. Amsterdam: Pergamon Press, 2002. 201—260.
- 10 R J Kirkpatrick, R K Brow. Nuclear magnetic resonance investigation of the structures of phosphate and phosphate-containing glasses: a review [J]. Solid State Nucl Magn Reson, 1995, 5(1): 9—21.
- 11 P V Hatton, I M Brook. Characterisation of the ultrastructure of glass-ionomer (poly-alkenoate) cement [J]. Br Dent J, 1992, 173(8): 275—277.
- 12 N J Clayden, A Aronne, S Esposito, *et al.*. Solid state NMR study of phosphosilicate gels [J]. J Non-Cryst Solids, 2004, 345-346: 601—604.
- 13 J M Oliveira, R N Correia, M H Fernandes, *et al.*. Influence of the CaO/MgO ratio on the structure of phase-separated glasses: a solid state ^{29}Si and ^{31}P MAS NMR study [J]. J Non-Cryst Solids, 2000, 265(3): 221—229.
- 14 A Belk bir, J Rocha, A P Esculcas, *et al.*. Structural characterisation of glassy phases in the system $Na_2O-Al_2O_3-P_2O_5$ by MAS and solution NMR, EXAFS and vibrational spectroscopy [J]. Spectrochim Acta Part A, 1999, 55(7-8): 1323—1336.
- 15 R Hussin, D Holland, R Dupree. A MAS NMR structural study of cadmium phosphate glasses [J]. J Non-Cryst Solids, 2002, 298(1): 32—42.
- 16 M Sitarz. The effect of inversion of matrix and inclusions composition in liquation phospho-silicate glasses [J]. Spectrochim Acta Part A, 2011, 79(4): 739—742.
- 17 T M Alam, R K Brow. Local structure and connectivity in lithium phosphate glasses: a solid-state ^{31}P MAS NMR and 2D exchange investigation [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 223(1-2): 1—20.
- 18 V N Rai, B N R Sekhar, P Tiwari, *et al.*. Spectroscopic studies of gamma irradiated Nd doped phosphate glasses [J]. J Non-Cryst Solids, 2011, 357(22-23): 3757—3764.
- 19 M Szumera, I Waclawska. Spectroscopic and thermal studies of silicate-phosphate glass [J]. J Therm Anal Calorim, 2007, 88(1): 151—156.
- 20 M Sitarz, M Handke, Z Fojud, *et al.*. Spectroscopic studies of glassy phospho-silicate materials [J]. J Mol Struct, 2005, 744-747: 621—626.
- 21 F Moreau, A Durán, F Muñoz. Structure and properties of high Li_2O -containing aluminophosphate glasses [J]. J Eur Ceram Soc, 2009, 29(10): 1895—1902.
- 22 Wang Meng, Yi Lixia, Chen Youkuo, *et al.*. Effect of $Al(PO_3)_3$ content on physical, chemical and optical properties of fluorophosphate glasses for 2 μm application [J]. Mater Chem Phys, 2009, 114(1): 295—299.