

文章编号:1674-2974(2016)06-0064-06

铈掺杂钒磷封接玻璃的析晶稳定性研究^{*}

李长久[†], 周毅, 姜宏, 贾阳, 陈阔

(海南大学海南省特种玻璃重点实验室, 海南海口 570228)

摘要:以 $80V_2O_5-20P_2O_5-xSb_2O_3$ ($x=0, 1, 3, 5 \text{ mol}\%$) 系统玻璃为研究对象, 对其进行红外吸收光谱、拉曼光谱、X 射线光电子能谱和固体静态核磁共振测试, 研究玻璃的网络结构, 分析钒磷玻璃中掺杂铈后析晶稳定性提高的机理. 结果表明: 钒磷系封接玻璃中加入少量的 Sb_2O_3 后, 玻璃网络结构中桥氧比例增加, 非桥氧比例下降; 同时 V^{4+}/V^{5+} 增加, 这两点原因导致形成 V_2O_5 晶相所需的 $V=O$ 键大幅断裂, 抑制了该晶相的生成. Sb_2O_3 的引入, 破坏了网络平衡态的结构, 使 $(VO_3)_n$ 单链逐渐转化为 $(V_2O_8)_n$ 锯齿状链, 玻璃结构更加紧密, 难以析晶, 析晶稳定性提高.

关键词: Sb_2O_3 ; 钒磷玻璃; 结构; 研究

中图分类号: TQ171.737

文献标识码: A

Vanadium Phosphorus Sealing Glass Crystallization Stability of Antimony-doped

LI Chang-jiu[†], ZHOU Yi, JIANG Hong, JIA Yang, CHEN Kuo

(Key Laboratory of Hainan Special Glass, Hainan Univ, Haikou, Hainan 570228, China)

Abstract: Based on $80V_2O_5-20P_2O_5-xSb_2O_3$ ($x=0, 1, 3, 5 \text{ mol}\%$) system glass and heating 1 h at 850 °C, a glass sample was successful prepared. The mechanism of the increased crystallization stability of Sb_2O_3 -doped vanadium phosphate sealing glass was investigated with infrared absorption spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and nuclear magnetic resonance (NMR). The tests showed that, by introducing Sb_2O_3 into glass system, the amount of BO increased while NBO decreased, and part of the NBO structure broke and turned into BO structure. Meanwhile, with the increase of V^{4+}/V^{5+} , these two factors led to the breaking of $V=O$ bond, which was essential for the formation of V_2O_5 crystalline phase and inhibited the formation of the crystalline phase. By introducing Sb_2O_3 into the glass system, the amount of $(V_2O_8)_n$ zigzag chain increased while $(VO_3)_n$ single chain decreased. The intermediate structure of the network equilibrium was destroyed by the introduction of Sb_2O_3 . The $(VO_3)_n$ single chain was gradually transformed into $(V_2O_8)_n$ zigzag chain and the glass structure became tighter. It was difficult to crystalline. The crystallization stability of glass was improved.

Key words: Sb_2O_3 ; vanadium phosphate glass; structure; research

* 收稿日期: 2015-07-11

基金项目: 科技支撑计划资助项目(2013BAE03B02-01, 2013BAJ15B04-01); 海南省重大科技计划资助项目(ZDZX2013002); 海南省自然科学基金资助项目(214018); 海南大学科研启动基金资助项目(kyqd1311)

作者简介: 李长久(1977-), 男, 山东宁津人, 海南大学教授

[†] 通讯联系人, E-mail: lichangjiu@hainu.edu.cn

目前,低温封接玻璃广泛应用于微电子、电真空、电子显示等技术,应用于能源、物理、化学、汽车、电光源等领域,有着十分诱人的发展前景^[1-4]. $V_2O_5-P_2O_5$ 系统玻璃具有转变温度低、膨胀系数可调节范围大等优点,是无铅低温封接玻璃的研究方向之一^[5-6]. 但其较差的析晶稳定性限制了其进一步的发展,而提高析晶稳定性的操作往往会带来玻璃封接温度的升高. Shapaan 等人^[7]研究了 $V_2O_5-P_2O_5-Fe_2O_3$ 系统封接玻璃,发现随着 V_2O_5 含量的增加,玻璃的析晶活化能减小. Devidas 等人^[8]研究了 La_2O 掺杂 $V_2O_5-P_2O_5$ 系统玻璃,发现掺杂 La_2O 后,玻璃的网络结构更加疏松. Haruyuki 等人^[9]研究了 $Li_2O-V_2O_5-P_2O_5$ 系统玻璃,对该系统玻璃的形成区域画了三元相图,优化了各个组分在玻璃中的含量范围. 海南大学的姜宏等^[10]提出了一种以 $V_2O_5-P_2O_5$ 为主要系统掺杂少量的 Sb_2O_3 , WO_3 , Bi_2O_3 的低温封接玻璃. 研究指出, $V_2O_5-P_2O_5$ 系统玻璃中掺杂少量的 Sb_2O_3 后,玻璃的析晶稳定性得到了 80~90 K 的提高,而玻璃转变温度 (T_g) 只是小幅增加 (≤ 20.5 K),使困扰该系统玻璃发展的关键问题得以解决,但是 Sb 在封接玻璃体系中有相关作用的报道并不多见,对这种现象进行解释具有重要的意义. 本文以 $80V_2O_5-20P_2O_5-xSb_2O_3$ ($x=0,1,3,5$ mol%) 系统玻璃为研究对象,在 850 °C 保温 1 h,成功熔制出玻璃样品. 对玻璃样品粉末进行红外光谱、拉曼光谱、X 射线光电子能谱 (XPS) 和固体静态核磁共振 (NMR) 测试,研究玻璃的网络结构,进一步对玻璃析晶稳定性(玻璃析晶起始温度与转变温度的差值)提高的机理进行分析. Sb 在钒磷玻璃领域进行核磁方面研究的报道也很少,研究手段是具有创新性的. 采用这些材料分析手段研究玻璃的网络结构,分析 Sb_2O_3 在玻璃网络中的作用,对进一步降低封接温度提供析晶稳定性的保障,同时也为该系统玻璃的使用提供理论依据,这对整个无铅低温封接玻璃的研究也有重要的意义.

1 试验方法

1.1 试验材料与制备方法

试验所用原料为分析纯的 V_2O_5 , P_2O_5 , Sb_2O_3 . 以分析纯 $80V_2O_5-20P_2O_5-xSb_2O_3$ ($x=0,1,3,5$ mol%) 的摩尔比称量样品,置于石英坩埚,放入升降式硅碳棒电阻炉中,于 850 °C 熔化 1 h,将熔制好的玻璃液在空气中急速冷却,得到玻璃样品,研磨并过 200 目筛,得到粒径在 70 μm 左右的玻璃样品粉末,放在干燥箱中密封保存.

1.2 仪器与表征方法

红外光谱分析采用傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR Spectrum GX, 美国 Perkin Elmer), 光谱分辨率 4 cm^{-1} , 测量范围 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$, 扫描信号累加 32 次, OPD 速度 0.2 cm/s , 增益为 1.

拉曼光谱测试采用 RM2000 型显微共焦拉曼光谱仪 (Microscopic Confocal Raman Spectrometer, 英国 Renishaw), 激光器波长: 514.5 nm (氩离子), 拉曼位移范围: $100\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$, 显微尺寸范围: 大于等于 $1\ \mu m$, 光谱分辨率: 1 cm^{-1} .

XPS 测试采用光电子能谱仪 (Thermo SCIENTIFIC ESCALAB 250, 美国 Thermo Scientific), 辐射源为 $AlK\alpha$ 源, 采用场发射电子枪灯丝, 发射功率为 130 W, 测试管电压为 15 kV, 管电流为 10 mA.

^{51}V 固体静态核磁共振分析采用超导傅立叶变换核磁共振谱仪 (AVANCE III 600, 美国 Bruker), 共振频率是 157.8 MHz, 脉冲宽度是 $0.65\ \mu s$, 探测温度为 30 °C, 扫描 3 000 次, 样品的旋转频率是 14 000 Hz, 脉冲延迟时间为 1 s.

2 结果与讨论

2.1 红外吸收光谱和拉曼光谱分析

2.1.1 红外吸收光谱

由图 1(a) 可知, 660 cm^{-1} 峰是 $(VO_3)_n$ 单链的组合振动, $850\sim 945\text{ cm}^{-1}$ 之间的漫峰可能属于 VO_2 , VO_4 的对称伸缩振动或 VO_4^{3-} 中 VO_2 单元的变形振动, 但是很弱; $1\ 015\text{ cm}^{-1}$ 处的峰可能属于 PO_3 的对称伸缩振动、 PO_4^{3-} 的对称伸缩振动或 VO_5 三角双锥中的 $V=O$ 的振动. 由图 1(b) 可知, 添加 Sb_2O_3 后, 540 cm^{-1} 吸收峰可能属于 VO_2 , VO_3 的弯曲振动的叠加; 562 cm^{-1} , 577 cm^{-1} 和 616 cm^{-1} 吸收峰属于 $V-O-V$ 的伸缩振动; 660 cm^{-1} 吸收峰属于 $(VO_3)_n$ 单链的组合振动; 952 cm^{-1} 吸收峰与 VO_5 , VO_4 中的 $V=O$ 及 VO_2 和 VO_3 的伸缩振动有关; 993 cm^{-1} 吸收峰属于 PO_3 对称伸缩振动; $1\ 015\text{ cm}^{-1}$ 处的峰可能属于 PO_3 的对称伸缩振动、 PO_4^{3-} 的对称伸缩振动或 VO_5 三角双锥中的 $V=O$ 的振动, 也有可能是存在 $P-O-V=O$ 中的 $P-O$ 键附加 $V=O$ 键振动频率; $1\ 090\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰属于 PO_2 的对称伸缩振动^[11-13]. 两图中均未发现属于 $P=O$ 的吸收峰.

综合解析图 1: 无论 PO_4^{3-} , PO_3 还是 PO_2 都是对称伸缩振动, 说明 Sb^{3+} 并没有与 P 直接发生作用, P 周围的环境相同^[14]; VO_2 , VO_3 的弯曲振动的出现说明 Sb^{3+} 与部分 $V-O$ 键发生了作用, 并使原

来联结的部分 V—O—V 键发生断裂;而 993 cm^{-1} 吸收峰则应是由于 Sb_2O_3 的引入引起 V—O—P 中的 O 偏向于 V 移动,导致部分 PO_3 中的 P—O 键变长、电子云密度降低、键力场减弱、振动频率变低而导致峰向低波数移动; $1\ 090\text{ cm}^{-1}$ PO_2 对称伸缩振动吸收峰说明由于 Sb^{3+} 的引入,原有的部分 P—O 键发生重组,导致新的 P 配位组合出现。

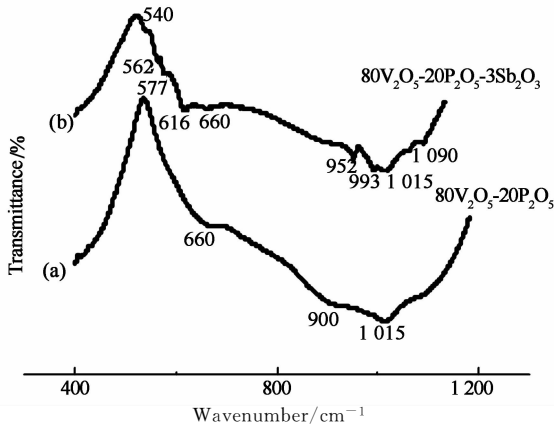


图1 引入三氧化二锑前后玻璃的红外吸收光谱
Fig. 1 The infrared absorption spectrum of glass with and without antimony trioxide

2.1.2 拉曼光谱

图2中(a)曲线 $385\sim 595\text{ cm}^{-1}$ 拉曼谱线属于 V—O—V 链的低能振动; $670\sim 820\text{ cm}^{-1}$ 拉曼谱线属于 V—O—V 或 V—O—P 桥氧的伸缩振动,共边连接的 VO_5 多面体中的 OV_3 伸缩振动也有可能; $830\sim 950\text{ cm}^{-1}$ 拉曼谱线属于 O—V—O 的伸缩振动; $990\sim 1\ 050\text{ cm}^{-1}$ 拉曼谱线属于 VO_5 三角双锥中 V=O 振动; $1\ 120\text{ cm}^{-1}$ 拉曼谱线属于 O—P—O 的伸缩振动。图2的(a)曲线中谱线双峰 $670\sim 820\text{ cm}^{-1}$, $830\sim 950\text{ cm}^{-1}$ 在图2的(b)曲线中变为 $600\sim 940\text{ cm}^{-1}$ 的单漫峰,应该是由于 Sb_2O_3 的引入导致 O—V—O 键长增大,伸缩振动向低波数移动所导致; 965 cm^{-1} 拉曼谱线属于 PO_4^{3-} 非桥氧的对称伸缩振动或 VO_4^{3-} 的对称、非对称及变形振动,与 Sb^{3+} 的加入导致部分 VO_5 三角双锥发生改变,出现 VO_4^{3-} 配位有关^[15];其它峰位拉曼谱线无明显变化。

磷在玻璃中主要有如图3所示几种配位方式(其中 Q^i 中 i 表示桥氧数)。本文拉曼及红外谱图表明玻璃样品中存在 PO_4^{3-} , PO_3 和 PO_2 对称伸缩振动以及 PO_4^{3-} 非桥氧的对称伸缩振动、V—O—P 的伸缩振动,但没有 P—O—P 及 P=O 的振动峰,符合这一特征的只有 Q^2 和 Q^0 ,这样 Q^2 和 Q^0 就成为本文中磷在玻璃中的存在形式。

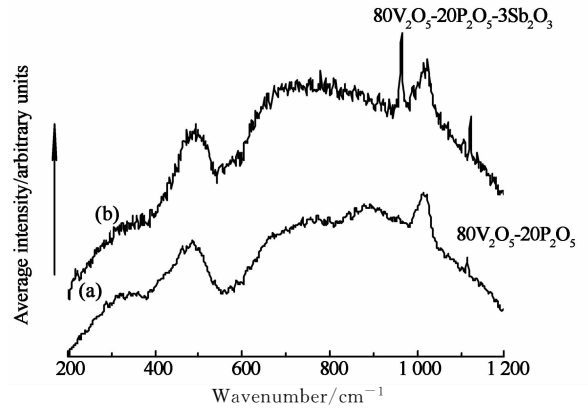


图2 引入三氧化二锑前后玻璃的拉曼光谱
Fig. 2 Raman spectra of glass with and without antimony trioxide

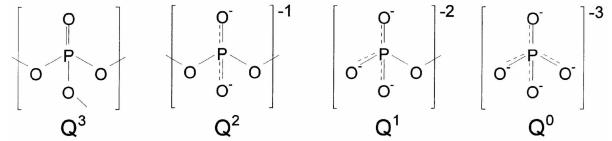


图3 磷在玻璃中的配位

Fig. 3 Coordination of phosphorus in phosphate glass

综合红外及拉曼光谱可知:P 在玻璃中以孤立的磷氧四面体形式分散存在于 V 的网络中,P 的次近邻只有 V,P 只通过 O 与 V 连接,P 与 P 之间无连接,P 也未与 Sb 发生作用;Sb 的引入使 O—V—O 键长增大,导致部分 VO_5 三角双锥发生改变,出现 VO_4^{3-} 配位,玻璃结构更加致密.由核磁共振结果可以证明,随着 Sb_2O_3 引入量的增多,两个 $(\text{VO}_3)_n$ 单链之间的距离变得更近,链中的每个钒原子与另外一条链中的桥氧形成额外的键并相互吸引接近,最终形成 $(\text{V}_2\text{O}_8)_n$ 锯齿状链,玻璃网络结构更加紧密。

2.2 核心能阶 X 射线光电子能谱分析

2.2.1 全扫描谱图

样品分析室内的表面污染碳及其它污染物引起的 C1s 核心能阶峰(284.8 eV)与理论值一致说明谱线没有偏移,每张谱图都可以看到光电子峰和 X 射线诱导的玻璃组分俄歇峰,核心能阶 Sb 3d, V 2p, P 2p 和 O 1s 的峰位见表1.图4中可以清晰地看到:随着 Sb_2O_3 的引入,玻璃的 V 2p, O 1s, V 3s 和 P 2s 峰的强度都有不同程度降低,而 V 3p 的强度则有一定幅度增强,相应地也出现了 Sb 的 3d 峰。

2.2.2 O 1s 谱图

为表征玻璃中桥氧与非桥氧之间相对变化情况,对玻璃引入锑前后的 O 1s 核心能阶高分辨 XPS 谱图进行拟合^[16],其中较低结合能峰对应非桥氧,而较高结合能峰对应桥氧,两峰的面积比对应含量

比,拟合后曲线见图 5,可知:假定玻璃样品中钒均以 5 价形式存在,磷氧四面体以 Q^2 形式存在,则桥氧与非桥氧的比例为 1.4,而图 5(a)中桥氧与非桥氧的峰面积比为 1.85,与理论值相比偏高,一方面是由于玻璃中含有一定比例的 4 价 V,其不含非桥氧的 $V=O$ 键的缘故;另一方面,表明玻璃中非桥氧(主要是 $V=O$)存在一定程度的断裂,转化为桥氧连接,导致实际值高于理论值.图 5(b)是添加 Sb_2O_3 后玻璃的 O1s 核心能阶高分辨 XPS 谱图,与(a)图相比添加 Sb_2O_3 后玻璃的非桥氧(530.59 eV→530.47 eV)和桥氧(531.30 eV→531.15 eV)的结合能峰位基本不变,桥氧与非桥氧的相对比例发生较大改变,与之对应的峰面积比由 1.85 : 1 变为 2.38 : 1,

表明引入 Sb_2O_3 大幅增加了桥氧的比例^[17],其原理是 Sb_2O_3 的引入破坏了部分非桥氧连接,使形成 V_2O_5 晶相所需的 $V=O$ 键大幅断裂,转化为桥氧连接,同时抑制了该晶相的生成,提高了析晶稳定性.

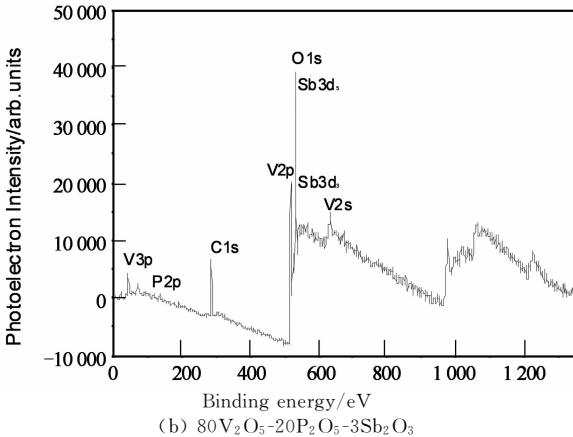
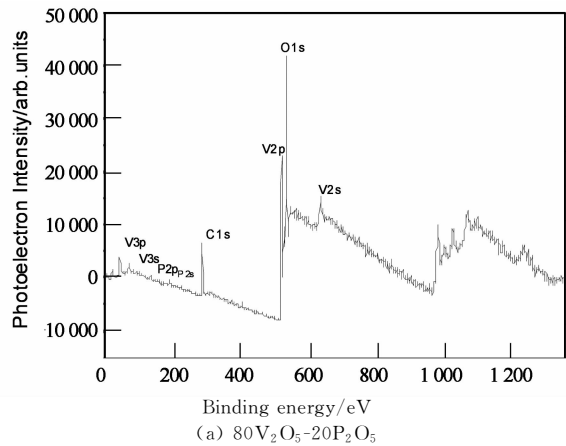


图 4 引入三氧化二锑前后玻璃的 XPS 全扫描谱图
Fig. 4 XPS full scan spectra of glass with and without antimony trioxide

表 1 核心能阶 Sb 3d, V 2p, P 2p 和 O 1 s 的峰位
Tab. 1 Peak position for core level Sb 3d, V 2p, P 2p and O 1 s

System	Sb 3d ₅	Sb 3d ₃	V 2p ₃	V 2s	P 2p	O 1 s
1	—	—	517.77	632.44	133.78	530.69
3	530.71	540.61	517.67	632.52	133.73	530.66
P ₂ O ₅	135.50	—	—	—	—	—
V ₂ O ₅	517.38	—	—	—	—	—
Sb ₂ O ₃	—	—	530.00	540.20	—	—

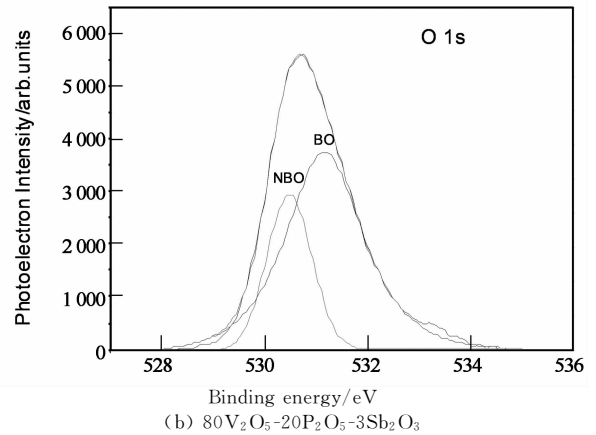
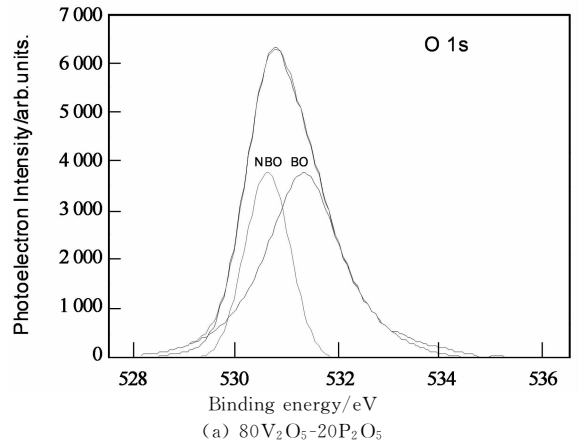


图 5 引入三氧化二锑前后玻璃 O 1s XPS 拟合谱图
Fig. 5 O 1s XPS fitting spectra of glass with and without antimony trioxide

2.2.3 V 2p 谱图

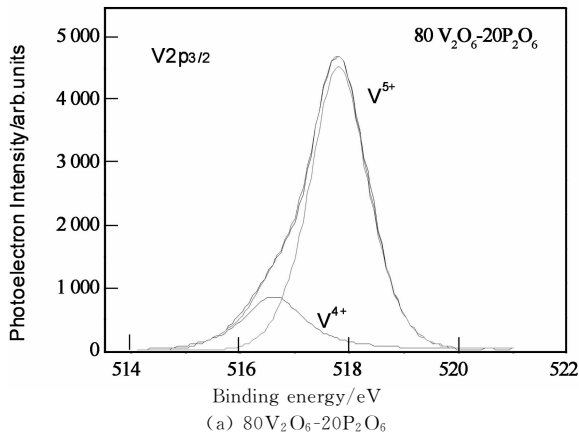
为了表征两系玻璃中 V^{4+} , V^{5+} 的相对变化情况^[15,17],每张 $V2p_3$ 谱图拟合为 2 条 Gauss-Lorentz 曲线^[16],其中较低结合能峰对应 V^{4+} ,而较高结合能峰对应 V^{5+} ,两峰的面积比对应 V^{4+} 和 V^{5+} 的含量比.由图 6 可知:添加 Sb_2O_3 后玻璃中的 V^{4+} (516.60 eV→516.51 eV) 和 V^{5+} (517.80 eV→517.71 eV) 的结合能峰位基本不变,峰面积比由 0.181 : 1 变为 0.221 : 1,表明掺杂 Sb 后,增加了 V^{4+} 的含量, V^{5+} 的含量减少,抑制 V_2O_5 晶相的生成,从而提高玻璃的析晶稳定性.

2.3 ⁵¹V 固体静态核磁共振分析

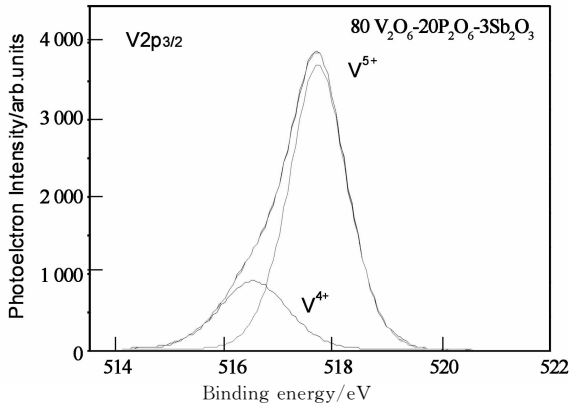
采用红外、拉曼光谱以及 X 射线光电子能谱等手段对玻璃进行了定性分析,红外、拉曼光谱以及 X 射线光电子能谱在加入 Sb 前后有峰位的变化,加入 Sb 以后, Sb 的含量不同只是导致峰的强度变化.

通过之前的分析,我们认为 V 在玻璃结构中起支配作用,它的配位状态直接决定了玻璃的转化温度,红外及拉曼光谱表明玻璃中存在 VO_2 , VO_3 的多种振动模式及 VO_5 三角双锥、 VO_4 中的 $V=O$ 的振动模式,表明玻璃网络中钒主要以 VO_4 为基本结构单元组成的 $V_2O_7^{4-}$, $(VO_3)_n$ 单链、 VO_4 分枝、 $(V_2O_8)_n$ 锯齿状链等形式存在.但是根据前述的几种测试手段只能估算出玻璃中 V 结构的几种可能存在形式,还不足以确定是哪几种具体形式,为此,采用固体静态 ^{51}V 核磁共振对玻璃的结构进行分析.

3 代表 VO_4 分枝,而峰 4 则代表 $(V_2O_8)_n$ 锯齿状链.



(a) $80V_2O_6-20P_2O_6$



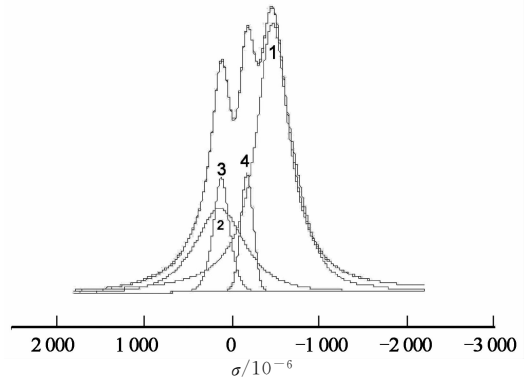
(b) $80V_2O_6-20P_2O_6-3Sb_2O_3$

图 6 引入三氧化二锑前后玻璃的 V 2p3 XPS 拟合谱图
Fig. 6 V 2p3 XPS fitting spectra of glass with and without antimony trioxide

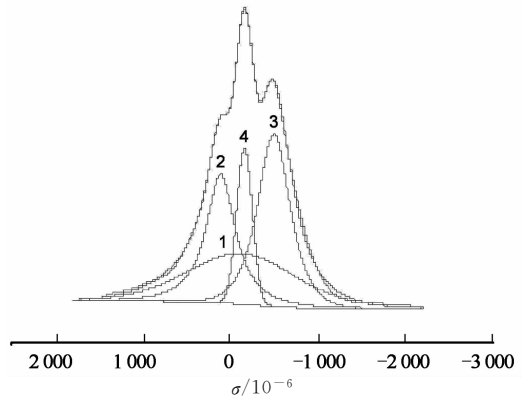
钒在玻璃中主要以 $(VO_3)_n$ 单链、 $(V_2O_8)_n$ 锯齿状链、 VO_4 分枝、 $V_2O_7^{4-}$ 基团等形式存在,其中前两种基团占支配地位,对玻璃的性质起决定性影响^[18-19],钒的配位状态与各项异性化学位移 $|\Delta\delta|$ 息息相关^[20],存在如下关系:

$$|\Delta\delta| : (\leq 77 \text{ ppm}) < V_2O_7^{4-} (93 \sim 177 \text{ ppm}) < (VO_3)_n \text{ 单链 } (\geq 254 \text{ ppm}) < VO_4 \text{ 分枝 } (\sim 430 \text{ ppm}) < (V_2O_8)_n \text{ 锯齿状链 } (\geq 476 \text{ ppm})$$

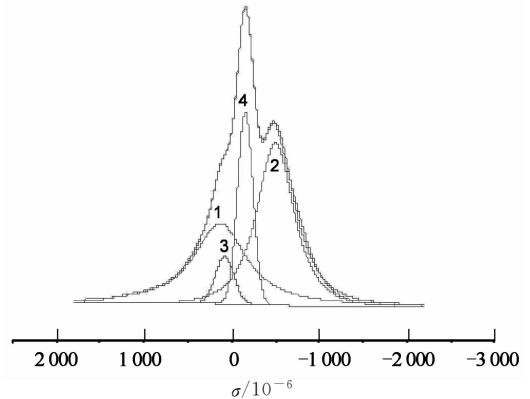
为具体区分各种配位状态,对 ^{51}V Static NMR 各个谱图的分峰进行拟合,拟合结果见图 7. 各谱图中峰 1 代表 $V_2O_7^{4-}$ 基团,峰 2 代表 $(VO_3)_n$ 单链,峰



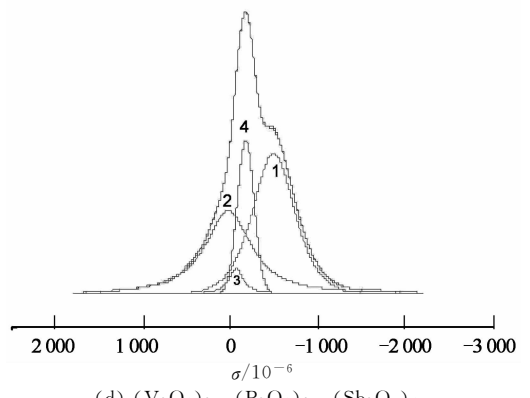
(a) $(V_2O_5)_{80.0}(P_2O_5)_{20.0}$



(b) $(V_2O_5)_{80.0}(P_2O_5)_{20.0}(Sb_2O_3)_{1.0}$



(c) $(V_2O_5)_{80.0}(P_2O_5)_{20.0}(Sb_2O_3)_{3.0}$



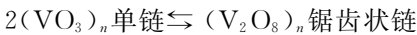
(d) $(V_2O_5)_{80.0}(P_2O_5)_{20.0}(Sb_2O_3)_{5.0}$

图 7 钒磷酸盐玻璃 ^{51}V 固体静态核磁共振拟合曲线
Fig. 7 ^{51}V NMR fitting curves of vanadate phosphate glasses

由拟合结果可知:

引入 Sb_2O_3 使玻璃中 $(\text{VO}_3)_n$ 单链的含量由 19.52% 小幅减少到 18.27%, 随着 Sb_2O_3 含量进一步增加, $(\text{VO}_3)_n$ 单链的比例持续减少到 7.43%; 引入 Sb_2O_3 使玻璃中 $(\text{V}_2\text{O}_8)_n$ 锯齿状链的含量由 43.14% 增加到 65.91%, 随着 Sb_2O_3 含量的进一步增加, $(\text{V}_2\text{O}_8)_n$ 锯齿状链所占的比例持续增加到 75.37%。

玻璃中 $(\text{VO}_3)_n$ 单链和 VO_4 分支都含有四面体, 而在 $(\text{V}_2\text{O}_8)_n$ 锯齿状链中 VO_5 结构单元的两个边被临近的 VO_5 结构单元共享。当两个 $(\text{VO}_3)_n$ 单链相互靠近时, 链中的每个钒原子与另外一条链中的桥氧形成额外的键并相互吸引接近, 最终形成 $(\text{V}_2\text{O}_8)_n$ 锯齿状链。由于在这个过程中没有发生价态的改变, 两种类型的链在玻璃中建立以下平衡:



由于 Sb_2O_3 的引入, 破坏了平衡中间态的存在, 部分的 $(\text{VO}_3)_n$ 单链转化为 $(\text{V}_2\text{O}_8)_n$ 锯齿状链, 随着 Sb_2O_3 引入量的增多, $(\text{VO}_3)_n$ 单链越来越多地转化为 $(\text{V}_2\text{O}_8)_n$ 锯齿状链, $(\text{V}_2\text{O}_8)_n$ 锯齿状链中 VO_5 结构单元可以提高玻璃的黏附性, 玻璃网络结构更加紧密, 难以析晶, 从而析晶稳定性提高。

3 结论

本实验采用一步熔融法制备出 $80\text{V}_2\text{O}_5 - 20\text{P}_2\text{O}_5 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$ ($x = 0, 1, 3, 5 \text{ mol}\%$) 系统封接玻璃。对玻璃样品进行测试, 得出以下结论: 钒磷酸盐玻璃中 V 作为主要的玻璃形成体构成基本网络, P 以孤立的磷氧四面体分散存在于 V 为主体的玻璃网络中, 磷氧四面体只与 V 连接作用。钒磷系封接玻璃中加入少量的 Sb 后, 玻璃的微观结构变得更加均匀, 玻璃网络结构中桥氧比例增加, 非桥氧比例下降; 同时 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 增加, 这两点原因导致形成 V_2O_5 晶相所需的 $\text{V}=\text{O}$ 键大幅断裂, 抑制了该晶相的生成, 提高了玻璃的析晶稳定性。掺杂少量的 Sb_2O_3 后, 玻璃网络结构中 $(\text{VO}_3)_n$ 单链含量逐渐减少, $(\text{V}_2\text{O}_8)_n$ 锯齿状链含量越来越多, 表明 Sb_2O_3 的引入, 破坏了网络平衡态的结构, 使 $(\text{VO}_3)_n$ 单链逐渐转化为 $(\text{V}_2\text{O}_8)_n$ 锯齿状链, $(\text{V}_2\text{O}_8)_n$ 锯齿状链中 VO_5 结构单元可以提高玻璃的黏附性, 玻璃结构更加紧密, 难以析晶, 因而析晶稳定性增加。

参考文献

[1] 赵宏生, 李艳青, 周万城, 等. $\text{PbBr}_2\text{-PbF}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 玻璃的结构研究[J]. 无机材料学报, 2003, 18(1): 27-33.
ZHAO Hong-sheng, LI Yan-qing, ZHOU Wan-cheng, et al. $\text{PbBr}_2\text{-PbF}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ glass structure study[J]. Journal of Inorganic Materials, 2003, 18(1): 27-33. (In Chinese)

[2] 赵宏生, 周万城, 朱冬梅. $\text{PbO-PbBr}_2\text{-PbF}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系统玻璃的性质[J]. 功能材料, 2000, 31(2): 191-193.
ZHAO Hong-sheng, ZHOU Wan-cheng, ZHU Dong-mei. $\text{PbO-Pb-Br}_2\text{-PbF}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ system glass property[J]. Functional Materials, 2000, 31(2): 191-193. (In Chinese)

[3] 王凯旋, 蔡春平. 低熔点微晶封接玻璃的应用研究[J]. 应用光学, 1995, 16(3): 39-45.
WANG Kai-xuan, CAI Chun-ping. Study of microcrystal sealing glass with lower melting point[J]. Journal of Applied Optics, 1995, 16(3): 39-45. (In Chinese)

[4] 李宏彦, 吴梧生. 基于碳纳米管平板显示器及其制作方法[P]. 中国专利: 01139809.4, 2003-06-11.
LI Hong-yan, WU Wu-sheng. Carbon nanotube-based flat panel display and manufacturing method thereof [P]. Chinese patent: 01139809.4, 2003-06-11. (In Chinese)

[5] KUROMITSU Y, YOSHIDA H, TAKEBE H, et al. Interaction between alumina and binary glasses[J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80(6): 1583-1587.

[6] 汤刚. 低熔点磷酸盐封接玻璃的研制[D]. 长沙: 中南大学材料科学与工程学院, 2011.
TANG Gang. Developed a low melting point sealing glass phosphate [D]. Changsha: School of Materials Science and Engineering, Central South University, 2011. (In Chinese)

[7] SHAPAAN M, SHABAAN E R, MOSTAFA A G. Study of the hyperfine structure, thermal stability and electric-dielectric properties of vanadium iron phosphate glasses[J]. Physica B: Condensed Matter, 2009, 404(14/15): 2058-2064.

[8] DEVIDAS G B, SANKARAPPA T, SUJATHA T, et al. Polaron transport studies in $\text{La}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses[J]. Solid State Sciences, 2011, 13(7): 1385-1390.

[9] HARUYUKI Takahashi, TAKESHI Karasawa, TAKASHI Sakuma, et al. Electrical conduction in the vitreous and crystallized $\text{Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ system[J]. Solid State Ionics, 2010, 181(1/2): 27-32.

[10] 何威, 姜宏, 李长久, 等. Sb 掺杂的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ 系统封接玻璃的形成能力与热稳定性[J]. 材料科学与工程学报, 2013, 31(6): 869-872.
HE Wei, JIANG Hong, LI Chang-jiu, et al. Forming ability and thermal stability of Sb-doped $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ system sealing glass[J]. Materials Science and Engineering, 2013, 31, (6): 869-872. (In Chinese)

[11] SATOSHI Hayakawa, TOSHINOBU Yoko, SUMIO Sakka. IR and NMR structural studies on lead vanadate glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995, 183: 73-84.

[12] SHIKERKAR A G, DESA J A E, KRISHNA P S R, et al. Diffraction studies of rare-earth phosphate glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 270: 234-246.

[13] MIERZEJEWSKI A, SAUNDERS G A, SIDEK H A A, et al. Vibrational properties of samarium phosphate glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1988, 104(2): 323-332.

[14] RICHARD K B. Review: The structure of simple phosphate glasses [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, 263&264: 1-28.

[15] 李长久, 俞琳, 韩海滨, 等. La_2O_3 对钒磷二元玻璃中 V^{4+} 浓度的影响[J]. 武汉理工大学学报, 2009, 31(22): 81-83, 87.
LI Chang-jiu, YU Lin, HAN Hai-bin, et al. Effect of La_2O_3 on vanadium phosphate dibasic glass V^{4+} concentration [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2009, 31(22): 81-83, 87. (In Chinese)

[16] PROCTOR A, SHERWOOD P M. Smoothing of digital X-ray photoelectron spectra by an extended sliding least-squares approach[J]. Analytical Chemistry, 1980, 52(14): 2315-2321.

[17] 殷海荣, 武丽华, 陈福, 等. $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 玻璃的热学性质和红外光谱[J]. 硅酸盐通报, 2006, 25(4): 159-162.
YIN Hai-rong, WU Li-hua, CHEN Fu, et al. Thermal properties and infrared spectra $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glass [J]. Ceramic Society, 2006, 25(4): 159-162. (In Chinese)

[18] CHOPRA N, MANSINGH A, MATHUR P. Electron paramagnetic resonance and microhardness of binary vanadium tellurite glasses[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 1992, 146: 261-266.

[19] FAROUK H, ELDIN F M ENFARHAN H, et al. DTA density and infrared spectra studies of the structure of vanadium phosphate glasses containing lithium oxide[J]. Physics and Chemistry of Glasses, 1994, 35(5): 207-209.

[20] EZZ-ELDIN F M. Radiation effects on some physical and thermal properties of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1999, 159(3): 166-175.