

## 라만과 적외선 분광기를 이용한 $P_2O_5$ - $Na_2O$ - $MgO$ 유리의 이상성에 관한 연구

이병철 · 권용준 · 류봉기<sup>†</sup>

부산대학교 무기재료공학과

(2001년 12월 29일 접수; 2002년 2월 25일 승인)

### Abnormality of $P_2O_5$ - $Na_2O$ - $MgO$ Glasses by Raman and Infrared Spectroscopy

Byung Chul Lee, Young Jun Kwon and Bong Ki Ryu<sup>†</sup>

Department of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received December 29, 2001; Accepted February 25, 2002)

#### 초 록

용융법으로 제작된 인산염 유리시편의 조성변화에 따른 밀도와 물에 대한 안정성 및 각각의 구조변화를 조사하기 위해 Raman과 적외선 흡수 스펙트럼이 측정되었다. 그 결과,  $P_2O_5$ 가 60 mol% 부근에서 밀도와 물에 대한 안정성이 급격히 증가하는 구조적인 이상성을 나타내었다. 이러한 변화는  $Mg^{2+}$  이온을 중심으로 DBO(Double-Bonded Oxygen)이 배위하면서 유리구조의 강한 수축을 유발시켜 나타난 구조변화에 기인하는 것으로,  $Mg^{2+}$  이온을 배위하고 있는 DBO는 이중결합의 성격을 잃어버리고, 다른 하나의 NBO(Non-Bridging Oxygen)과 함께 공명구조를 이룬다고 생각된다.

#### ABSTRACT

Density, water resistance, Raman and infrared spectroscopy were used to investigate the change of structural characteristics with the composition of phosphate glass samples made by melting method. The structural abnormality of the density and water resistance were rapidly increased and shown near the 60 mol% of  $P_2O_5$ . This result could be explained by the structural changes owing to the strong shrinkage of glass network by the coordination of DBO(Double-Bonded Oxygen) around  $Mg^{2+}$  cations. In addition, it seems that the DBOs coordinating  $Mg^{2+}$  cations lose its characteristics of double bonding and resonate with other NBOs(Non-Bridging Oxygen).

**Key words:** Phosphate glasses, Raman and infrared spectroscopy, Resonance

#### 1. 서 론

과거 인산염 유리는 유리화 범위가 넓고 다량의 망목수식 이온의 도입이 가능하며, 규산염 유리로는 얻기 어려운 쇠상구조영역까지도 유리화가 가능하다는 장점에도 불구하고, 낮은 화학적 안정성으로 인하여 기술적인 관심의 대상으로 주목받지 못하였다. 그러나 최근, 인산염 유리의 큰 열팽창 계수, 우수한 광학적 특성, 그리고 유리화 범위가 넓다는 특성을 이용한 스테인레스 봉착용 유리, 적외선 투과 유리 등에서 실용화가 되었고, laser기술, 의학 분야, 그리고 디스플레이 구성소자 등의 응용에 큰 관심을 끌고 있다.<sup>1-5)</sup>

인산염 유리의 구조 파악은 그 유리의 물성을 이해하는데 밑바탕이 되며 더 나아가 유리의 물성을 예측할 수 있도록 하게 된다. 그러나 최근의 인산염 유리에 관한 연구는 인산염 유리가 가지는 특성의 이용에 초점을 두어 다양한 조성계에서 구조에 관한 연구보다는 물성에 관한 연구에 치중되어 있다.<sup>6-11)</sup>

인산염 유리의 구조에 관한 연구방법은 paper chromatography, Raman, IR, 그리고 NMR등을 이용하여 이루어지고 있다.<sup>12-18)</sup> 이러한 연구로부터 인산염 유리의 기본구조는  $PO_4$ 사면체로서 알칼리나 알칼리토류 이온이 첨가되지 않은 상태에서도 P원자와 O원자가 이중결합의 형태로 하나의 NBO(Non-Bridging Oxygen)를 갖고 있다는 것이 알려져 있다.<sup>19,20)</sup>

일반적으로 인산염 유리 구조연구의 출발은 구조인자(R: structural parameter), 즉  $R < 1$ 인 ultra-phosphates,  $R = 1$ 인 meta-phosphates, 그리고  $R > 1$ 인 ortho- 또는 pyro-phosphates로 분류하고,<sup>4,13)</sup> 이러한 인산염 유리의 기본 unit의 변화에 따른 물성에 관한 연구이다. 하지만, 최근의  $MgO$ 와  $ZnO$ 를 함유한 이성분계 인산염 유리에서 기본 unit의 변화와는 연관짓기 어려운 비연속적인 물성이 나타났고, 이러한 변화의 구조적인 설명은 여러 방법으로 이루어지고 있지만, 명확한 해석은 내려져 있지 않다. 또한, 그 밖의 다성분계 인산염 유리의 경우 물성의 비연속적인 변화가 종종 보고되고 있지만, 명확한 구조적인 이해는 이루어져있지 않다.<sup>20-22)</sup>

이에 본 연구는 이성분계에서 이상성을 나타내지 않은

<sup>†</sup>Corresponding author : bkryu@pusan.ac.kr

Na<sub>2</sub>O와 이상성을 나타낸다고 보고되어 있는 MgO를 같은 mol비로 포함한 인산염 유리를 제작하여 3성분계 유리의 구조변화 및 이상성의 기구를 이해하기 위한 참조조성으로 삼았으며, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 양에 따른 밀도와 물에 대한 안정성을 측정하여, 3성분계 유리에서의 이상성의 발현여부를 확인하고, Raman과 FT-IR spectroscopy로서 그 구조의 변화를 조사하고자 한다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 이성분계에서 이상성을 나타내지 않은 Na<sub>2</sub>O와 이상성을 나타낸다고 보고되어 있는 MgO를 같은 mol비로 포함한 인산염 유리를 제작하였으며, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 양을 75 mol%~45 mol% 까지 5 mol% 단위로 변화시키면서 3성분계 유리를 제작하였다. 그리고 Na<sub>2</sub>O와 MgO의 구조적인 영향을 비교하기 위해 Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MgO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 이성분계의 인산염 유리도 준비하였다. Table 1은 선택된 유리의 조성표이다.

출발 원료로는 Shnyo Pure Chemicals Co. Ltd의 First Grade의 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>를 그리고 Na<sub>2</sub>O와 MgO 원료로 Junsei Chemical Co. Ltd의 Extra Pure 등급의 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 MgO를 사용하여, Table 1과 같은 조성에 따라 원료를 조합한 다음 알루미늄 유발에서 10분간 혼합하였다. 잘 혼합된 Batch를 알루미늄 도가니를 사용하여 air 분위기에서 500°C, 1h 동안 하소하고, 1,300°C, 1h 동안 충분히 용융하여 steel plate위에 급냉하여 제작하였다. 이러한 방법으로 제작된 유리시편은 데시케이터에 보관하였다.

제작된 시편의 밀도는 아르키메데스법으로 측정하였고, 용매는 벤젠을 사용하였다. 그리고 물에 대한 안정성의 변화를 조사하기 위해 유리를 분쇄하여 0.59~0.297 mm의 입도를 갖는 유리 분말 1g를 증류수 50 ml와 함께 테프론 반응 용기에 넣어 항온조에서 98°C, 1시간 열처리 후 용액의 pH변화를 조사하였다.<sup>23)</sup>

Table 1. Compositions (in mol%) of Glasses

Sample Designation	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO
U-1	75	12.5	12.5
U-2	70	15	15
U-3	65	17.5	17.5
U-4	60	20	20
U-5	55	22.5	22.5
U-6	50	25	25
U-7	45	27.5	27.5
U-8	75	25	0
U-9	45	55	0
U-10	75	0	25
U-11	45	0	55

유리의 구조적인 변화는 Raman과 FT-IR spectroscopy를 이용하였다. Raman 측정은 유리 시편을 두께 2 mm로 polishing한 후, Bruker(Germany)사의 Bruker FAR106를 이용하였고, laser source로서는 Nd:YAG를 사용하여, 150 mW, 10 min, resolution 2 cm<sup>-1</sup>로 측정하였다. FT-IR 측정은 KBr법으로 Bruker(Germany)사의 Bruker IFS66를 이용하였고, light source로서 Globar lamp를 사용하여 resolution 2 cm<sup>-1</sup>로 4000~400 cm<sup>-1</sup> 영역을 측정하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

유리는 개방된 구조로서 glass former이외의 다른 양이온이 첨가될 경우 밀도의 변화는 유리의 가성성을 잘 만족시키므로, 망목수식제(modifier)의 양에 따라 밀도의 일의적인 증감을 관측할 수 있다. 그러나, 망목수식제가 첨가됨에 따라 유리의 구조변화가 있을 경우 밀도의 변화는 구조 변화 전후로 확연한 차이를 볼 수 있다.<sup>24)</sup> Fig. 1은 밀도의 측정 결과를 보여주는 그림으로 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 60 mol% 부근에서 밀도의 변화가 급격히 달라지는 비연속적인 변화를 보여주고 있다. 이러한 변화로부터 인산염 유리에 첨가된 망목수식제의 양이 40 mol% 이상에서는 도입된 양이온이 유리 구조에 어떤 영향을 주었다고 생각할 수 있다. 이후에 보여질 Raman과 FT-IR spectroscopy의 결과는 이러한 구조에 대한 영향

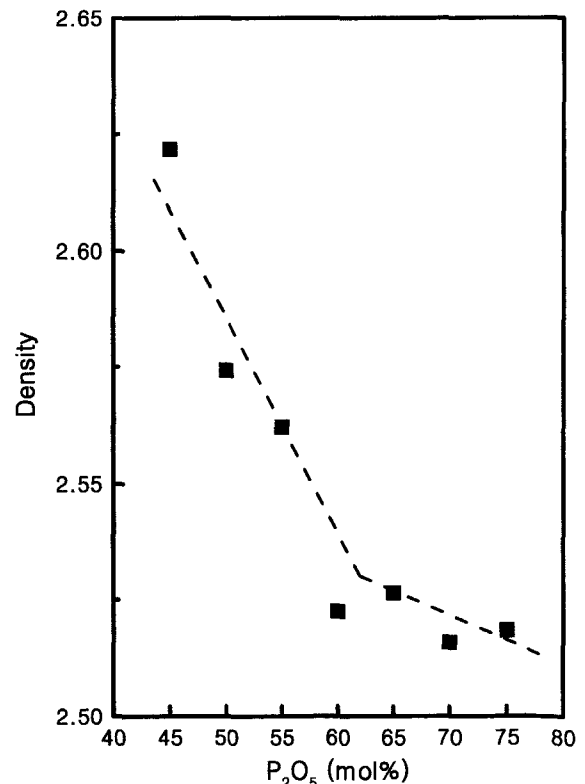


Fig. 1. Density of glasses as a function of the P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content.

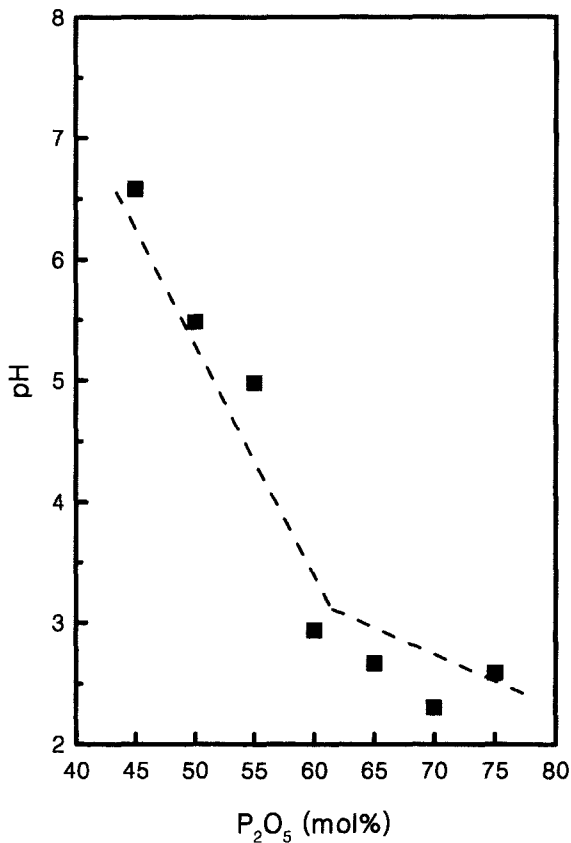


Fig. 2. Chemical stability of glasses as a function of the P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content.

이 어떠한가를 보여줄 것이다.

Fig. 2는 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 양에 따른 물에 대한 안정성의 변화를 보여주는 그림으로 역시 밀도와 같이 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 60 mol% 부근에서 비연속적인 변화를 볼 수 있다. 인산염 유리가 물과 접촉할 경우 P의 가수분해 반응이 주된 반응기구로 작용해 규산염 유리와는 달리 알칼리 혹은 알칼리토류의 일차적인 용출없이 바로 연속적인 가수분해가 이루어져 유리구조가 붕괴한다는 사실<sup>25)</sup> 등으로 볼 때, 이 영역에서 유리구조에 영향을 주는 어떤 구조적인 변화가 있었다는 것을 추정할 수 있다.

Fig. 3은 U-1 조성 유리의 Raman 측정 결과이다. Fig. 3에서 보면 1320 cm<sup>-1</sup>, 1180 cm<sup>-1</sup>, 그리고 660 cm<sup>-1</sup> 영역에서 3개의 peak를 볼 수 있다. 각 peak는 ν(P=O), ν<sub>s</sub>(P-O) 그리고 ν<sub>s</sub>(P-O-P)를 나타낸다고 보고되어 있다.<sup>26,27)</sup> Fig. 4는 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>양에 따른 Raman 측정 결과로서 1320 cm<sup>-1</sup> 영역에서 ν(P=O)의 peak가 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 양의 감소에 따라 단파수 쪽으로의 이동함과 동시에 강도가 감소하면서 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 50 mol% 이하에서는 소멸되는 것을 볼 수 있다. 그리고 660 cm<sup>-1</sup> 영역의 ν<sub>s</sub>(P-O-P)의 peak는 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 60 mol%에서 장파수 쪽으로 이동했음을 볼 수 있다. Fig. 5는 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 양에 따라 각 peak의 shift 정도를 나타낸 그림으로 ν(P=O)은 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가

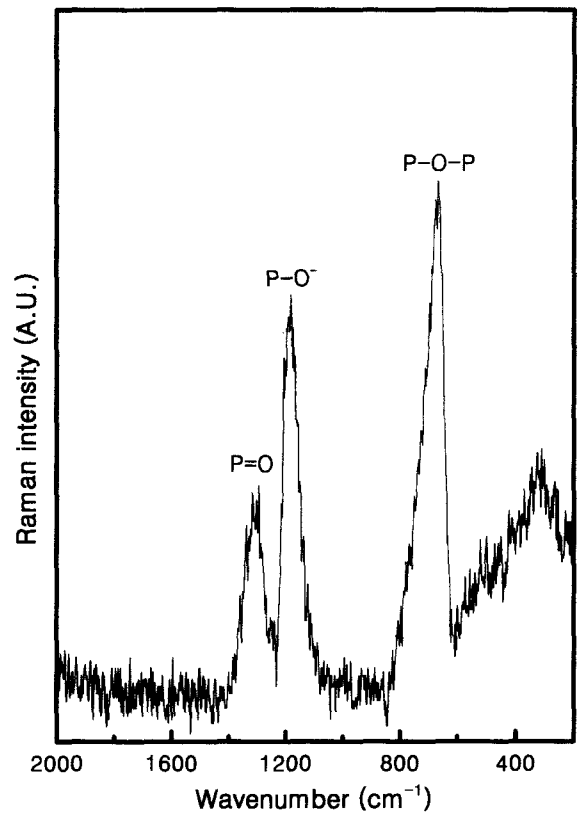


Fig. 3. Raman spectra of U-1 glass.

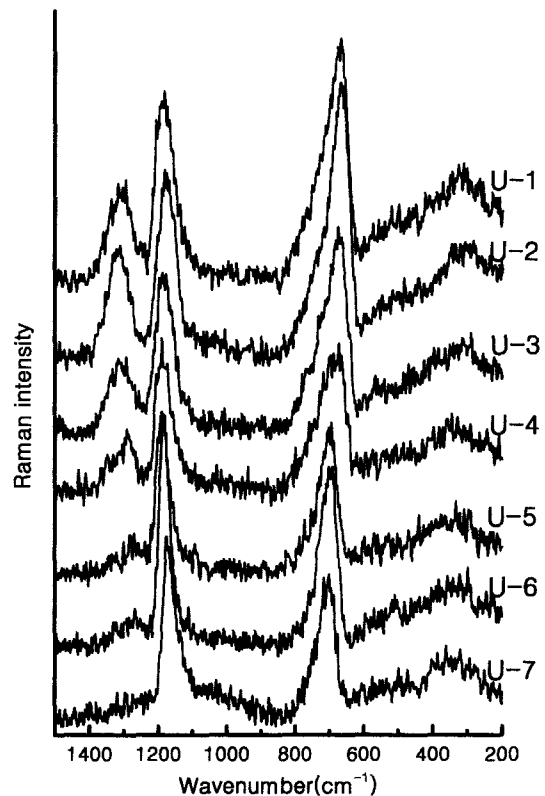


Fig. 4. Raman spectra of phosphate glass samples with various P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contents.

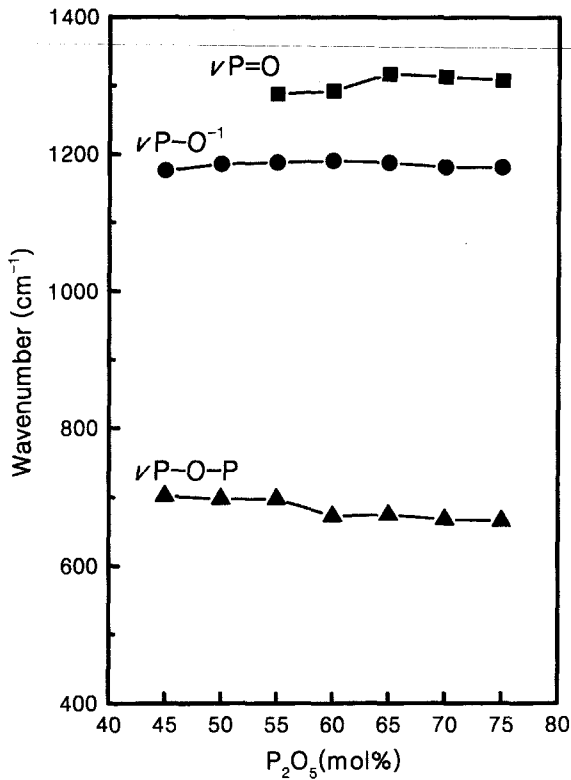


Fig. 5. Shifts of Raman peaks as a function of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content.

60 mol% 보다 작아질 때 peak의 위치가 1320 cm<sup>-1</sup>에서 1266 cm<sup>-1</sup>으로 shift하면서 소멸하였다. 그리고 ν<sub>s</sub>(P-O-P) peak는 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 60 mol% 보다 작아질 때 peak의 위치가 670 cm<sup>-1</sup>에서 700 cm<sup>-1</sup>로 shift한 것을 볼 수 있다. 670 cm<sup>-1</sup>의 ν<sub>s</sub>(P-O-P) peak의 shift는 망목수식제의 영향으로 P-O-P 결합거리의 변화에 의한 것으로서, 장파수 쪽으로의 shift는 더 작은 망목수식제가 도입되거나, P-O-P 결합의 결합거리가 짧아질 때 나타나게 된다.<sup>18)</sup> 본 실험에서는 Na와 Mg가 일정한 몰비로 첨가된 경우 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 60 mol% 보다 작아지는 특정한 범위에서 원자종의 변화가 없이 peak의 위치가 장파수 쪽으로 이동했다는 것은 구조변화에 기인하여 P-O-P의 결합거리가 더 작아졌다는 것을 의미한다. 그리하여 결합거리의 감소로 인한 유리 망목 구조의 수축을 유발하게 된다. 이러한 수축은 Fig. 1에 나타난 것과 같은 밀도의 급격한 증가를 잘 설명해 주고 있다. 또한 이러한 인산염 유리의 구조적인 수축은 화학적인 특성에 있어서도 Fig. 2에 나타난 것과 같이 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 60 mol% 이하의 영역에서의 급격한 안정성의 증가를 잘 설명해 주게 된다. 그런데, Raman의 결과만으로는 ν(P=O)의 소멸을 해석하기 힘들다. 이것을 해석하기 위해 FT-IR spectra를 측정하였다.

Fig. 6은 U-1 조성의 FT-IR spectra 결과이다. FT-IR 측정에서는 Raman 보다 더 많은 peak를 관찰할 수 있는데, 1600 cm<sup>-1</sup>에서 ν<sub>b</sub>(H<sub>2</sub>O)로서 측정 분위기의 대기중의 물 분

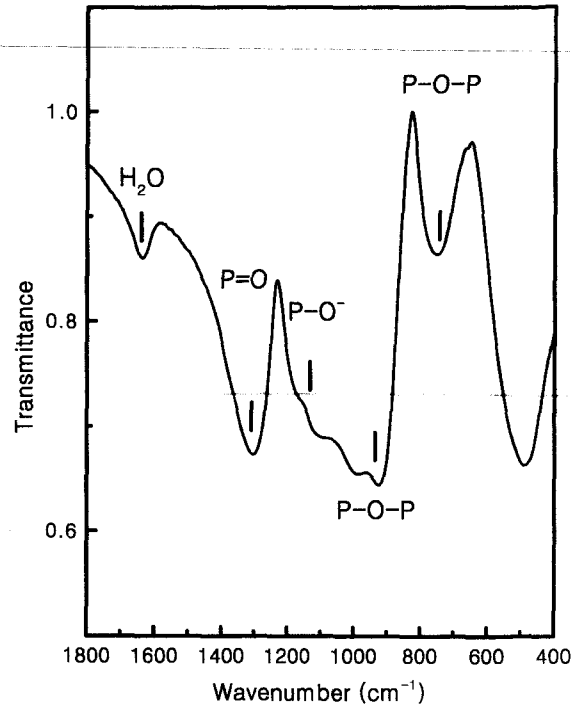


Fig. 6. FT-IR spectra of U-1 glass.

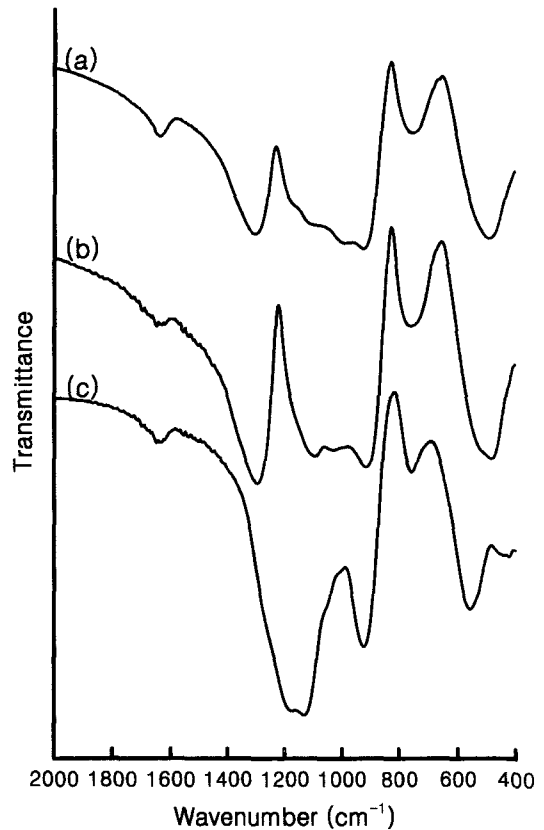


Fig. 7. FT-IR spectra of some selected glasses with different P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contents; (a) U-1 glass, (b) U-4 glass, (c) U-7 glass.

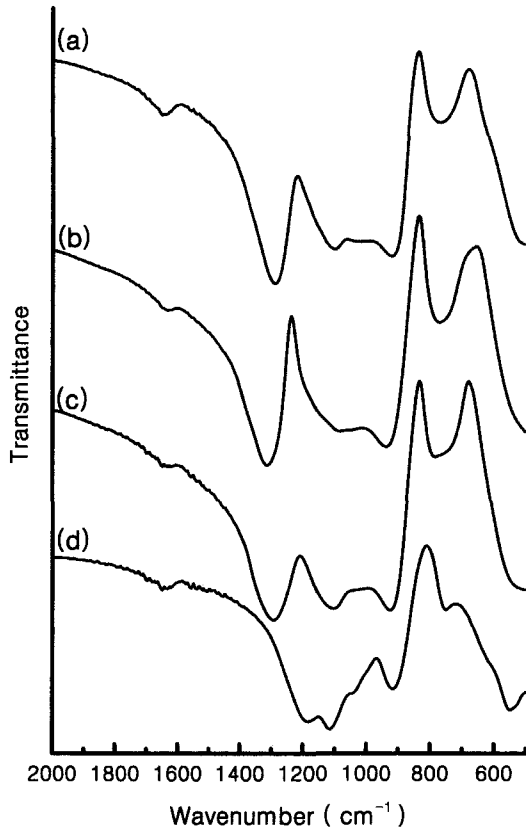


Fig. 8. FT-IR spectra of binary phosphate glasses; (a) U-8 glass, (b) U-9 glass, (c) U-10 glass, (d) U-11 glass.

자와 시편 제작 중 침투한  $H_2O$ 에 의한 것이다.  $1300\text{ cm}^{-1}$ 의  $\nu_s(P=O)$ ,  $1100\text{ cm}^{-1}$ 의 폭 넓은 band는  $\nu_s(P-O^-)$ 와  $\nu_{as}(P-O^-)$ ,  $900\text{ cm}^{-1}$ 의  $\nu_s(P-O-P)$ ,  $750\text{ cm}^{-1}$ 의  $\nu_{as}(P-O-P)$ , 그리고  $470\text{ cm}^{-1}$ 의  $\nu_b(P-O-P)$ 의 bending에 의한 peak가 나타난다.<sup>7,17,20</sup> Fig. 7은  $P_2O_5$ 의 양에 따른 IR peak의 변화를 나타낸 것으로  $P_2O_5$ 가 75 mol%와 45 mol%간에는 peak의 위치가 상이함을 볼 수 있다. 차이를 보면,  $P_2O_5$ 가 45 mol%에서는  $\nu_s(P=O)$ 와  $\nu_s(P-O^-)$  위치의 중간 영역에서 넓은 흡수 band가 강하게 나타남을 볼 수 있다. 그 밖의 peak 위치에는 변화가 없었다. 이러한 새로운 band가 무엇에 의한 영향인지를 보기 위해  $Na_2O$ 와  $MgO$ 를 함유한 이성분계 인산염 유리를 FT-IR spectroscopy로 측정해 보았다. Fig. 8에서 보면,  $MgO$ 가 55 mol%인 유리에서 나머지와 다른 band의 출현을 볼 수 있다. 즉 같은 양의 망목수식제가 인산염 유리에 포함되더라도  $Na_2O$ 의 경우는 구조적인 변화를 주지 못하고,  $MgO$ 는 유리에 구조적인 변화를 준다는 것을 알 수 있다. Fig. 9는 망목수식제의 종류에 따른 IR peak로서  $22.5Na_2O + 22.5MgO$ (mol%)가 들어간 유리와  $55MgO$ (mol%)가 들어간 유리의 IR peak가 유사함을 볼 수 있다. 이러한  $1200\text{ cm}^{-1} \sim 1100\text{ cm}^{-1}$  영역에서의 강한 흡수 band는 결합 길이면에서 P와 O의 이중결합보다는 길고

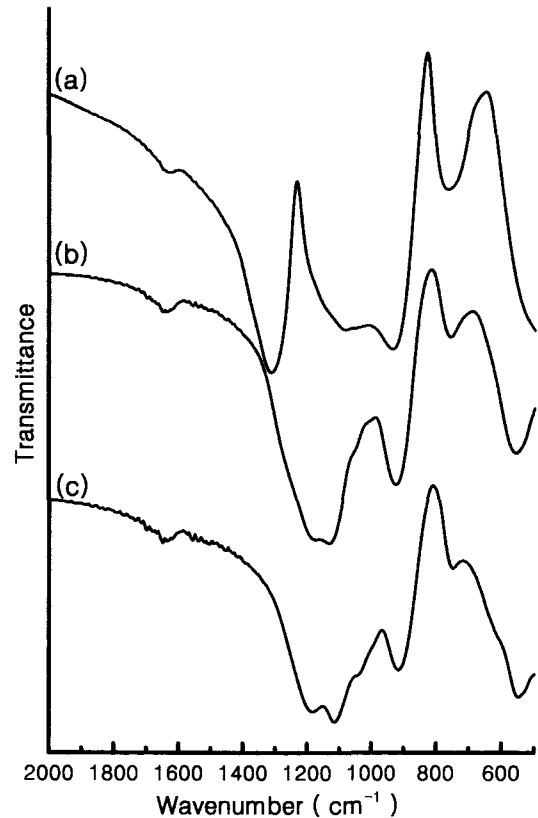


Fig. 9. FT-IR spectra of some selected glasses; (a) U-9 glass, (b) U-5 glass, (c) U-11 glass.

P와 O의 단일결합 보다는 짧다고 생각된다. 즉 P=O와 P-O 간의 공명구조가 발생했다고 생각된다.<sup>19)</sup> 그리하여 Raman에서  $\nu_s(P=O)$ 의 peak가 소멸된 것이다. 공명구조의 발생원인을 생각해 보면, 인산염 유리의 기본 unit인  $PO_4$  사면체내에서 P=O의 방향이 random하지 않고 방향성을 띠고 있다. 그리고 인산염 유리에서 이러한 P=O는 유리구조 내에 망목수식제가 첨가될 경우 발생하는 NBO와는 성질이 다를 것이며, 또한,  $PO_4$  사면체내에서 이중결합의 산소 원자 위치에서 보면, 약간의 음성 charge를 나타낼 것이다. 그런데, 이러한 인산염 유리에 망목수식제가 첨가되면, 망목수식제는 가교하고 있는 산소원자의 가교결합을 끊고 NBO의 전하를 보상하게 된다. 이렇게 하여 어느 정도 양까지는 망목수식제가 첨가되더라도 이중결합하고 있는 산소원자 주위에는 망목수식제가 위치하지 못하게 된다. 그러나 어느 정도 이상의 망목수식제가 첨가될 경우 이중결합의 산소원자 주위에도 망목수식제가 위치하게 되고 이러한 망목수식제와 이중결합한 산소원자간의 전하의 보상을 위한 인력이 발생하여 망목수식제 주위를 이중결합 산소원자가 배위하게 된다. 이러한 배위시 Raman spectrum결과 나타난 것과 같이 망목 구조는 수축하게 된다. 이러한 이중결합 산소원자가 배위하면서 다른 NBO와 공명구조를 이루게 되는 것이다. 그

리고 Fig. 8에서 MgO가 들어간 이성분계 유리를 비교해 보면, 25 mol%의 MgO로는 공명구조를 이루지 못하고 55 mol%의 MgO가 들어갔을 때 공명이 발생하였다. 그러나 Fig. 9의 22.5 Na<sub>2</sub>O+22.5MgO(mol%)가 들어간 유리는 공명구조를 하고 있는 것으로 생각되는데, 이것은 공명의 발생이 반드시 유리내의 MgO의 양에만 의존하는 것은 아니라는 것이다.

실험의 결과로 보면, Na<sub>2</sub>O와 MgO가 같은 mol비로 포함된 인산염 유리에서 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 양이 60 mol% 보다 작아질 때, 밀도와 물에 대한 안정성이 급격히 증가하였다. 이것은 Raman의 결과에 의하면 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 양이 60 mol% 이하로 작아질 때 공명구조에 기인한 유리 망목 구조의 수축에 기인한 것으로, 이러한 공명구조의 중심이 되는 망목수식제로는 Mg<sup>2+</sup> 이온이 되며, 이것은 FT-IR 결과로부터 Na<sup>+</sup> 이온이 공명구조를 일으키지 못한다는 것과 일치하였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서 Na<sub>2</sub>O와 MgO가 같은 mol비로 포함된 인산염 유리를 제작하여 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 양에 따른 밀도와 화학적 안정성을 측정하고, Raman과 FT-IR spectroscopy로서 그 구조의 변화를 조사한 결과는 아래와 같다.

1. Na<sub>2</sub>O-MgO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계 유리에서 Na<sub>2</sub>O와 MgO가 같은 mol비로 포함될 때, 밀도와 물에 대한 안정성에서 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 양이 60 mol% 이하에서부터 급격한 증가를 가져왔다.
2. Na<sub>2</sub>O와 MgO가 같은 mol비로 포함된 인산염 유리에 대한 Raman과 FT-IR 측정으로부터 밀도와 물에 대한 안정성의 급격한 증가는 Mg<sup>2+</sup> 이온을 중심으로 DBO이 배위하면서 유리 망목 구조의 수축을 유발시켜 발생한다고 생각된다.
3. Na<sub>2</sub>O와 MgO가 같은 mol비로 포함된 인산염 유리에서 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 양이 60 mol% 이하에서 Mg<sup>2+</sup> 이온을 배위하고 있는 DBO은 이중 결합의 성질을 잃어버리고 다른 하나의 NBO와 함께 공명구조를 일으킨다고 생각된다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부 · 한국과학재단 지정, 부산광역시 지원 지역협력연구센터인 동의대학교 전자세라믹스연구센터의 지원에 의한 것입니다.

#### REFERENCES

1. W. H. Dumbaugh, "Infrared Transmitting Glasses," *J. Opt. Eng.*, **24** [2] 257-56 (1985).
2. Y. He and D. E. Day, "Development of a Low Temperature Phosphate Sealing Glass," *Glass Tech.*, **33** [6] 214-56 (1992).
3. Y. B. Peng and D. E. Day, "High Thermal Expansion Phosphate Glasses. Part I," *Glass Tech.*, **32** [5] 166-73 (1991).
4. P. E. Gray and L. C. Klein, "The Chemical Durability of Sodium Ultraphosphate Glasses," *Glass Tech.*, **24** [4] 202-06 (1983).
5. B. C. Lee, S. W. Lee, C. W. Hwang, J. S. Lee and B. K. Ryu, "The Study on Chemical Durable Zinc-phosphate Glasses with B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Addition," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [6] 593-95 (2001).
6. B. Samuneva, P. Tzvetkova, I. Gugov and V. Dimitrov, "Structural Studies of Phosphate Glasses," *J. Mat. Sci. Lett.*, **15** 2180-83 (1996).
7. G. Guo and Y. Chen, "Thermal Analysis and Infrared Measurements of a Lead-barium-aluminum Phosphate Glass," *J. Non-Cryst. Solids*, **201** 262-65 (1996).
8. W. Furdanowicz and L. C. Klein, "Viscosities and Durabilities of Lead Phosphate Glasses," *Glass Tech.*, **24** [4] 198-201 (1983).
9. X. Yu, D. E. Day, G. J. Long and R. K. Brow, "Properties and Structure of Sodium-iron Phosphate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **215** 21-31 (1997).
10. Y. W. Park and S. J. Yon, "Crystallization Mechanism in ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> System Glass," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28** [9] 683-88 (1991).
11. E. T. Kang and Y. W. Park, "Effects of Water on Mechanical Properties of Magnesium Metaphosphate Glass," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **23** [5] 75-80 (1986).
12. A. E. R. Westman and J. Crowther, "Constitution of Soluble Phosphate Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **37** [9] 420-27 (1954).
13. J. R. Van Wazer, "Structure and Properties of the Condensed Phosphates. A Theory of the Molecular Structure of Sodium Phosphate Glasses," *J. Am. Chem. Soc.*, **72** 644-47 (1950).
14. A. E. R. Westman and P. A. Gartaganis, "Constitution of Sodium, Potassium and Lithium Phosphate Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **40** [9] 293-99 (1957).
15. M. Tatsumisago, Y. Kowada and T. Minami, "Structure of Rapidly Quenched Lithium Phosphate Glasses," *Phys. Chem. Glasses*, **29** [2] 63-6 (1988).
16. J. F. Ducei and J. J. Videau, "Structural Study of Borophosphate Glasses by Raman and Infrared Spectroscopy," *Phys. Chem. Glasses*, **34** [5] 212-18 (1993).
17. S. W. Lee, K. S. Ryoo, J. E. Kim, J. H. Lee, C. D. Kim and K. S. Hong, "Structure and Radioactive Properties of Aluminum phosphate Glasses," *J. Mat. Sci.*, **29** 4577-82 (1994).
18. J. M. Koo, B. S. Bae and H. K. Na, "Raman Spectroscopy of Copper Phosphate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **212** 173-79 (1997).
19. J. J. Hudgens and S. W. Martin, "Glass Transition and Infrared Spectra of Low-alkali, Anhydrous Lithium Phosphate Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [7] 1691-96 (1993).
20. K. Meyer, "Characterization of the Structure of Binary Zinc Ultraphosphate Glasses by Infrared and Raman Spectroscopy," *J. Non-Cryst. Solids*, **209** 227-39 (1997).
21. U. Hoppe, "A Structural Model for Phosphate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **195** 138-47 (1996).
22. T. Okura, K. Yamashita and T. Kanazawa, "A Structural Explanation for the Phosphate Glass Anomaly," *Phys.*

- Chem. Glasses*, **29** [1] 13-7 (1988).
23. J. Vogel, P. Wange and P. Hartmann, "Effect of Composition Changes on the Structure and Properties of Phosphate Glasses in the Pyrophosphate Region," *Glastech. Ber. Glass Sci. Tech.*, **70** [1] 23-7 (1997).
  24. A. Paul, *Chemistry of Glasses*, pp. 51-107, Chapman and Hall Ltd., New York, 1982.
  25. T. Ying, B. Xuwei and W. Chengyu, "Factors Affecting Weathering Resistance of a Phosphate Glass," *Glass Tech.*, **30** [6] 224-27 (1989).
  26. G. Fuxi, *Optical and Spectroscopic properties of Glass*, chapter 2, Shanghai Scientific and Technical Publishers, New York, 1992.
  27. C. Nelson and D. R. Tallant, "Ramam Studies of Sodium Phosphates with Low Silica Contents," *Phys. Chem. Glasses*, **26** [4] 119-22 (1985).