



Tổng hợp thủy tinh $x\text{Al}_2\text{O}_3 - (100-x)\text{SiO}_2$ ($x = 5, 10, 15, 20$) pha tạp CuO bằng phương pháp sol-gel

Synthesis of $x\text{Al}_2\text{O}_3 - (100-x)\text{SiO}_2$ ($x = 5, 10, 15, 20$) glasses doped with CuO by sol-gel technique

Hồ Văn Tuyền^{a,b,*}, Nguyễn Văn Tiến^{a,b}, Nguyễn Hạ Vi^{a,b}
Ho Van Tuyen^{a,b,*}, Nguyen Van Tien^{a,b}, Nguyen Ha Vi^{a,b}

^a*Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam*

^a*Institute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Viet Nam*

^b*Khoa Môi trường và Khoa học tự nhiên, Trường Công nghệ và Kỹ thuật, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam*

^b*Faculty of Environmental and Natural Sciences, School of Engineering and Technology, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Viet Nam*

(Ngày nhận bài: 26/04/2025, ngày phản biện xong: 03/06/2025, ngày chấp nhận đăng: 28/06/2025)

Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, vật liệu thủy tinh $x\text{Al}_2\text{O}_3 - (100-x)\text{SiO}_2$ ($x = 5, 10, 15, 20$) pha tạp CuO được chế tạo bằng phương pháp sol-gel. Cấu trúc vật liệu sau khi chế tạo được khảo sát bằng nhiễu xạ tia X, kết quả chỉ ra sự hình thành cấu trúc vô định hình đặc trưng của thủy tinh. Hình thái bề mặt của các mẫu thủy tinh được đánh giá thông qua ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và hình ảnh SEM cho thấy các mẫu thủy tinh sau khi chế tạo có sự đồng đều cao. Các nguyên tố trong các mẫu thủy tinh cũng được đánh giá thông qua phổ tán sắc năng lượng (EDS) và sự có mặt của ion Cu^{2+} còn được thể hiện thông qua phổ hấp thụ quang học. Phân tích phổ tán xạ Raman của các mẫu cũng đã cho thấy sự ảnh hưởng của tỉ lệ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ lên một số dải dao động thủy tinh thu được.

Từ khóa: Thủy tinh; alumino-silicate; CuO.

Abstract

In this work, $x\text{Al}_2\text{O}_3 - (100-x)\text{SiO}_2$ ($x = 5, 10, 15, 20$) glasses doped with CuO have been fabricated by the sol-gel method. The structure of the obtained glasses was investigated by X-ray diffraction. The result showed the formation of an amorphous structure characteristic of glasses. The surface morphology of the glass samples estimated via the scanning electron microscope (SEM) and SEM images showed that the prepared samples had high homogeneity. Elements in the synthesized samples were also evaluated by the energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS); and the existence of Cu^{2+} ions was also shown by the optical absorption spectrum. Analysis results of Raman spectra of the samples presented the effect of a $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratio on some main variations of the obtained glasses.

Keywords: glasses; alumino-silicate; CuO.

*Tác giả liên hệ: Hồ Văn Tuyền

Email: hovantuyen@gmail.com; hovantuyen@duytan.edu.vn

1. Giới thiệu

Vật liệu thủy tinh nền aluminosilicate được nghiên cứu ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như laser, LED, khuếch đại quang, hiển thị [1-4] do chúng có các ưu điểm như độ truyền qua cao, độ bền hóa học tốt. Ngoài ra, vật liệu thủy tinh có khả năng hòa tan lượng lớn các ion pha tạp và dễ dàng định hình với nhiều hình dạng khác nhau làm cho chúng trở nên thuận tiện trong việc sản xuất hàng loạt. Trong số các ion pha tạp, một số ion kim loại chuyển tiếp như Cu, Au cũng đã được sử dụng để pha tạp hoặc đồng pha tạp vào các nền thủy tinh khác nhau để tạo thành các vật liệu phát quang hoặc hình thành cấu trúc nano với các tính chất đặc biệt do hiệu ứng về kích thước và hình dạng. Trong số các kim loại, ion Cu^{2+} pha tạp vào các vật liệu nền khác nhau đặc biệt hấp dẫn do nguyên tố này rất dồi dào trong tự nhiên và giá thành rẻ. Ngoài ra Cu còn cung cấp một giải pháp thay thế cho các kim loại quý khác như vàng, bạc và platinum trong việc pha tạp vào các nền vật liệu để tạo cấu trúc nano nhờ có tính chất quang, độ dẫn điện tốt [5] và độc tính thấp [6].

Quá trình tổng hợp vật thủy tinh nền aluminosilicate có thể được thực hiện theo nhiều cách khác nhau như phương pháp nóng chảy, pha rắn, sol-gel... Tùy thuộc vào mục đích nghiên cứu, thành phần của vật liệu cũng như điều kiện chế tạo để lựa chọn được phương pháp chế tạo phù hợp. Trong trường hợp vật liệu thủy tinh nền aluminosilicate, nhiệt độ chế tạo bằng phương pháp nóng chảy thường rất cao từ 1550 đến 1650°C [7, 8]. Thậm chí trong một số trường hợp, như thủy tinh $20\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}80\text{SiO}_2$ thì nhiệt độ cần thiết lên đến 2100°C [9], nhiệt độ mà chỉ có một số ít lò nung có thể đáp ứng. Tương tự, thủy tinh $10\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}90\text{SiO}_2$ cũng được chế tạo bằng phương pháp nóng chảy ở nhiệt độ cao 2100°C và nghiên cứu hiện tượng “persistent spectra hole burning-PSHB” định hướng ứng dụng trong các bộ nhớ quang học dựa trên tần số [10]. Gần đây, vật liệu thủy tinh nền aluminosilicate pha tạp Eu^{3+} nghiên cứu huỳnh quang nhấp

nháy được chế tạo bằng nóng chảy ở nhiệt độ cao 1200°C trong 8 giờ được công bố năm 2025 [11]. Điều này cho thấy vật liệu thủy tinh nền aluminosilicate vẫn thu hút được sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học hiện nay và đồng thời cũng cho thấy phương pháp chế tạo chủ yếu của thủy tinh nền aluminosilicate là phương pháp nóng chảy ở nhiệt độ cao. Do vậy, việc sử dụng một phương pháp chế tạo với nhiệt độ thấp hơn là cần thiết. Phương pháp sol-gel là một giải pháp để giải quyết vấn đề này với nhiều ưu điểm. Phương pháp sol-gel cho phép kiểm soát thành phần hóa học ở mức độ phân tử trong dung dịch tiền chất. Điều này dẫn đến sản phẩm thủy tinh có độ tinh khiết cao và sự phân bố các thành phần đồng đều hơn so với phương pháp nóng chảy, nơi sự trộn lẫn có thể không hoàn toàn. Quá trình tạo gel và xử lý nhiệt sau đó thường diễn ra ở nhiệt độ thấp hơn đáng kể so với nhiệt độ nóng chảy cần thiết trong phương pháp truyền thống, giúp tiết kiệm năng lượng và giảm chi phí sản xuất. Do nhiệt độ xử lý thấp hơn, sự bay hơi của các thành phần dễ bay hơi (như kiềm) trong quá trình chế tạo bằng phương pháp sol-gel sẽ ít hơn so với phương pháp nung chảy, giúp duy trì thành phần mong muốn. Vì vậy, trong nghiên cứu này, CuO pha tạp trong các vật liệu thủy tinh thành phần $x\text{Al}_2\text{O}_3 - (100-x)\text{SiO}_2$ được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel ở nhiệt độ thấp là cần thiết và có ý nghĩa. Hệ thủy tinh $x\text{Al}_2\text{O}_3 - (100-x)\text{SiO}_2$ với các tỉ lệ thành phần khác nhau ($x = 5, 10, 15, 20$) pha tạp ion CuO được chế tạo thông qua phương pháp sol-gel và đặc trưng của thủy tinh sau khi chế tạo được kiểm tra bằng các phân tích như nhiễu xạ tia X, phổ EDS, phổ tán xạ Raman cũng như ảnh hiển vi điện tử quét SEM.

2. Chế tạo vật liệu và các phép đo phân tích

Hệ mẫu thủy tinh với thành phần $x\text{Al}_2\text{O}_3 - (100-x)\text{SiO}_2$ ($x = 5, 10, 15, 20$) pha tạp 2wt% CuO được chế tạo bằng phương pháp sol-gel ở nhiệt độ thấp. Thành phần vật liệu, kí hiệu mẫu tương ứng được liệt kê ở Bảng 1.

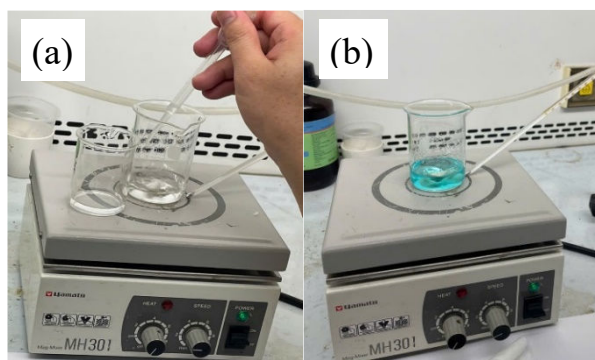
Bảng 1. Tỷ lệ các thành phần và kí hiệu mẫu thủy tinh

Kí hiệu mẫu	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CuO (wt%)
5Al95Si-2Cu	5	95	2
10Al90Si-2Cu	10	90	2
15Al85Si-2Cu	15	85	2
20Al80Si-2Cu	20	80	2

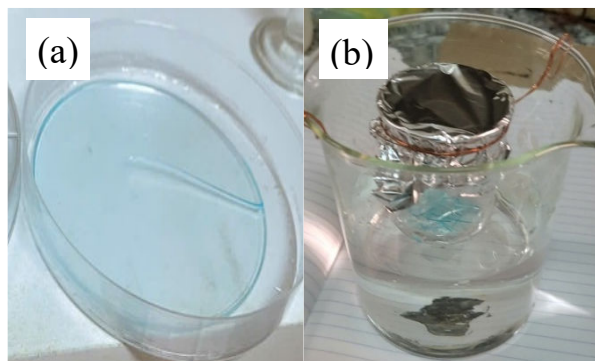
Các tiền chất ban đầu gồm có Si(OC₂H₅)₄, Al(OC₄H₉)₃ và Cu(NO₃)₂ (Sigma-Aldrich), C₂H₅OH, HCl và H₂O. Các bước chế tạo bao gồm:

Thủy phân lần một bằng cách sử dụng dung dịch gồm C₂H₅OH, HCl và H₂O để thủy phân Si(OC₂H₅)₄ trong thời gian 1 giờ như được trình bày trong Hình 1(a). Sau đó, Al(OC₄H₉)₃ được hòa tan trong C₂H₅OH và đưa vào dung dịch Si(OC₂H₅)₄ ở nhiệt độ 70°C. Hỗn hợp chứa

Cu(NO₃)₂ và C₂H₅OH cũng được thêm vào dung dịch và khuấy đều. Tiếp theo là quá trình thủy phân lần hai với dung dịch C₂H₅OH:H₂O theo tỉ lệ 1:4 (Hình 1(b)). Tiếp theo, dung dịch sau quá trình thủy phân được cho vào đĩa petri, giữ ở nhiệt độ phòng trong 1 tháng để thu được gel khô như ở Hình 2(a). Gel khô được xử lý hơi nước bằng cách ủ ở 150°C trong 12 giờ Hình 2(b) và cuối cùng gel được nung ở 700°C trong môi trường không khí với thời gian 1 giờ để thu được mẫu thủy tinh cuối cùng (Hình 3).



Hình 1. Quá trình (a) thủy phân lần một và (b) thủy phân lần hai sau khi thêm CuO.



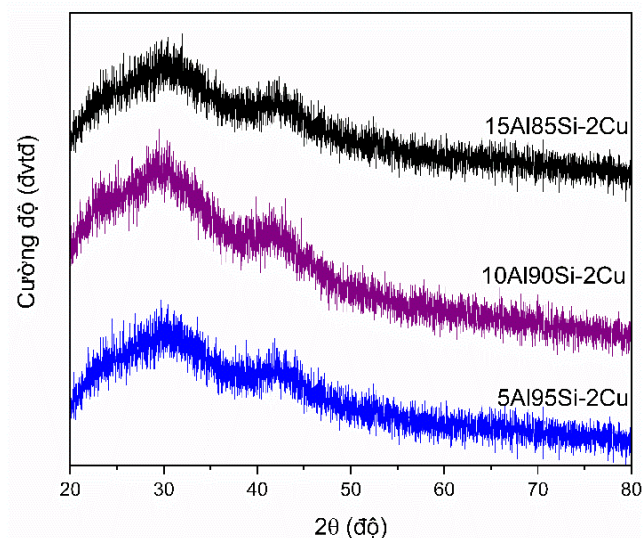
Hình 2. Ảnh mẫu (a) sau một tháng để ở trong không khí, (b) sau xử lý hơi nước ở 150°C.

Cấu trúc và thành phần của thủy tinh sau chế tạo được khảo sát bằng kỹ thuật phân tích nhiễu xạ tia X (D8-Advance; Bruker, Germany) và phổ EDS. Hình thái bề mặt mẫu thủy tinh được khảo

sát thông qua phép ảnh hiển vi điện tử quét SEM (SEM-Jeol 6490, JED 2300; Japan). Tín hiệu tán xạ Raman được thu bằng thiết bị Xplora-Plus (Horiba Jobin-Yvon) sử dụng laser 532 nm.



Hình 3. Ảnh mẫu thủy tinh sau khi nung trong không khí ở 700°C-1h.



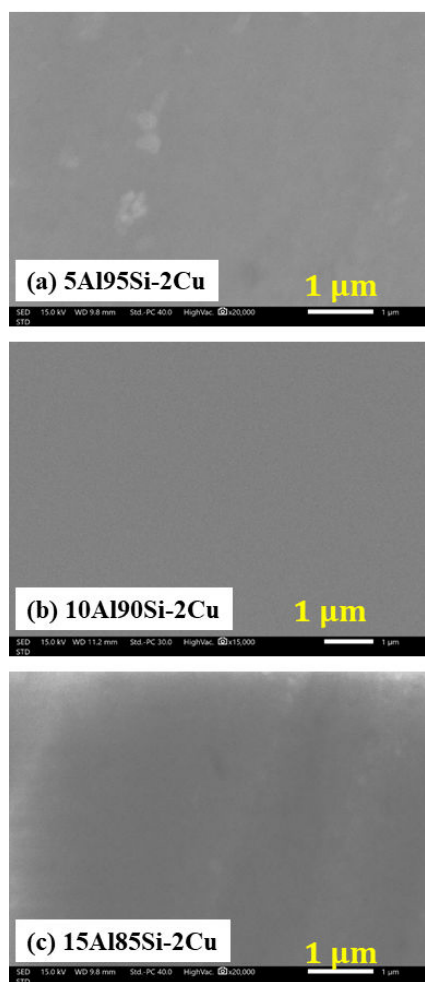
Hình 4. Kết quả nhiễu xạ tia X của mẫu thủy tinh 5Al95Si-2Cu, 10Al90Si-2Cu và 15Al85Si-2Cu.

3. Kết quả và thảo luận

Như đã trình bày trên Bảng 1, hệ thủy tinh gồm bốn mẫu với các tỉ lệ thành phần khác nhau của Al_2O_3 và SiO_2 ($x = 5, 10, 15, 20$) đã được chế tạo. Tuy nhiên, dung dịch mẫu 20Al80Si-2Cu trong quá trình thủy phân lần hai đã bị kết tinh và không thể tạo gel. Sự kết tinh này có thể là do hàm lượng lớn Al_2O_3 và khi đó các tham số trong quá trình thủy phân đã không còn phù hợp, do đó không thu được mẫu 20Al80Si-2Cu. Các phân tích nhiễu xạ tia X (XRD), phổ EDS, ảnh hiển vi điện tử quét SEM hay phổ tán xạ Raman được thực hiện trên ba mẫu thủy tinh với hàm lượng bé Al_2O_3 gồm 5Al95Si-2Cu, 10Al90Si-2Cu và 15Al85Si-2Cu. Kết quả nhiễu xạ tia X trong vùng nhiễu xạ $20 - 80^\circ$ của các mẫu được thể hiện trên Hình 4. Kết quả XRD của cả ba mẫu có hình dạng tương tự nhau, chúng đều có dạng đám rộng đặc trưng cho cấu trúc vô định hình của thủy tinh. Ngoài ra, không quan sát thấy các đỉnh nhiễu xạ hẹp đặc trưng

cho cấu trúc tinh thể, điều này cho thấy các thông số về nhiệt độ, thời gian và tỉ lệ thành phần cho các quá trình thủy phân đã sử dụng là phù hợp để thu được mẫu thủy tinh $x\text{Al}_2\text{O}_3 - (100-x)\text{SiO}_2$ có cấu trúc vô định hình đặc trưng.

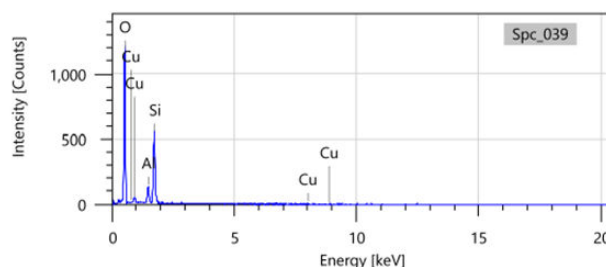
Hình thái bề mặt thủy tinh sau chế tạo cũng được tiến hành khảo sát bằng ảnh hiển vi điện tử quét (SEM), kết quả được trình bày trên Hình 5, chúng cho thấy các mẫu thủy tinh thu được có bề mặt đồng đều. Không quan sát thấy sự xuất hiện các tinh thể trên bề mặt dù ảnh SEM được thực hiện ở thang đo micromet, kết quả này cho thấy thủy tinh thu được có độ đồng đều cao và sự khác biệt về tỉ lệ thành phần Al_2O_3 và SiO_2 trong các mẫu hầu như không ảnh hưởng đến hình thái bề mặt. Kết quả SEM và XRD đã chỉ ra rằng các mẫu được chế tạo bằng phương pháp sol-gel với qui trình và các thông số đã sử dụng đã hoàn toàn tạo thành vật liệu thủy tinh với cấu trúc vô định hình và bề mặt đồng đều.



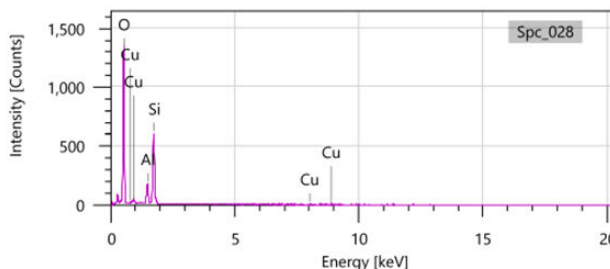
Hình 5. Ảnh SEM của các mẫu thủy tinh 5Al95Si-2Cu, 10Al90Si-2Cu và 15Al85Si-2Cu.

Để kiểm tra thành phần nguyên tố có trong thủy tinh sau chế tạo, phổ tán sắc năng lượng (EDS) của các mẫu được đo và trình bày trên Hình 6. Kết quả cho thấy các thành phần nguyên tố Al, Si và Cu đều xuất hiện đầy đủ trong các mẫu sau khi chế tạo. Có nghĩa là việc pha tạp Cu^{2+} (CuO) đã đi vào mạng nền và quan sát được bằng phổ EDS dù nồng độ không lớn. Ngoài ra, sự gia tăng hàm lượng Al_2O_3 và giảm dần SiO_2 trong các mẫu 5Al95Si-2Cu, 10Al90Si-2Cu và 15Al85Si-2Cu cũng phần nào được phản ánh trực quan qua cường độ các đỉnh EDS của Si giảm dần từ (a) tới (c). Mặc dù quan sát này chỉ là định tính nhưng phần nào cũng cho thấy sự phù hợp giữa kết quả mẫu thu được với tỉ lệ hợp chất ban đầu đưa vào. Để khảo sát thêm sự tồn

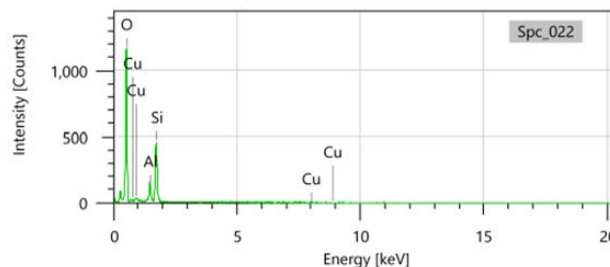
(a) 5Al95Si-2Cu



(b) 10Al90Si-2Cu

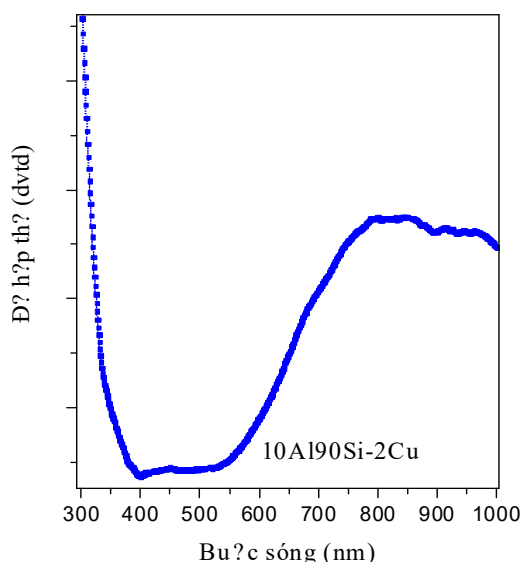


(c) 15Al85Si-2Cu

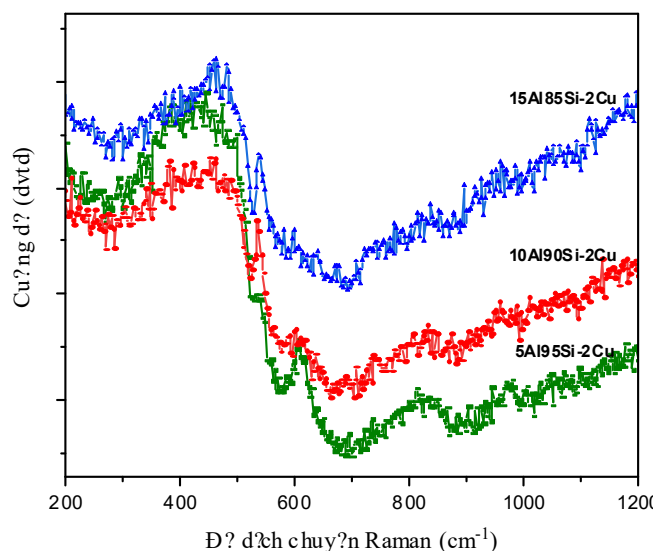


Hình 6. Phổ EDS các mẫu thủy tinh 5Al95Si-2Cu, 10Al90Si-2Cu và 15Al85Si-2Cu.

tại của Cu^{2+} trong thủy tinh sau khi chế tạo, phổ hấp thụ quang của mẫu 10Al90Si-2Cu đã được ghi nhận trong vùng 300 - 1000 nm và được trình bày trên Hình 7. Quan sát cho thấy phổ hấp thụ có một dải rộng cực đại gần 800 nm và quá trình hấp thụ tăng vọt ở vùng 300 nm. Trong đó, sự gia tăng nhanh của hấp thụ vùng 300 nm có thể là do hấp thụ vùng của nền thủy tinh, trong khi dải hấp thụ có đỉnh gần 800 nm là do các chuyển dời $e_g - t_{2g}$ của các điện tử lớp d trong ion Cu^{2+} [8]. Sự tồn tại của dải hấp thụ ở 800 nm tương ứng cho chuyển dời của điện tử lớp d trong ion Cu^{2+} đã bổ sung cho kết quả thu được từ phổ EDS, chúng chứng tỏ sự tồn tại của Cu^{2+} trong mạng nền thủy tinh sau khi chế tạo.



Hình 7. Phổ hấp thụ quang học của thủy tinh 10Al90Si-2Cu trong vùng 300 - 1000 nm.



Hình 8. Phổ tán xạ Raman của các mẫu thủy tinh 5Al95Si-2Cu, 10Al90Si-2Cu và 15Al85Si-2Cu sau khi chế tạo.

Phổ tán xạ Raman của các mẫu thu được dưới kích thích laser 532 nm dùng để khảo sát các dao động đặc trưng của thủy tinh chế tạo được, kết quả thể hiện trên Hình 8. Phổ tán xạ Raman của ba mẫu gồm có các dao động tại 450, 510, 600, 800 và 1000 cm^{-1} , tuy nhiên có sự thay đổi cường độ các đỉnh ứng với tỉ lệ thành phần $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ khác nhau. Đỉnh tán xạ tại 450 cm^{-1} , liên quan đến Al_2O_3 , được cho là do dao động của liên kết Al-O-Al gây ra [12, 13]. Trong khi đỉnh tán xạ Raman ở 600 cm^{-1} liên quan đến SiO_2 [12, 14]. Ta thấy rằng đỉnh ở 600 cm^{-1} có sự mở rộng và dịch về vùng tần số thấp khi mà hàm lượng SiO_2 giảm xuống (Al_2O_3 tăng lên). Các nghiên cứu trước đây cho thấy sự mở rộng và dịch đỉnh của đỉnh tán xạ Raman ở 600 cm^{-1} liên quan đến sự suy giảm hàm lượng SiO_2 trong mẫu [12, 14]. Đỉnh tán xạ ở 800 cm^{-1} là do dao động kéo giãn của liên kết Si-O gây nên, và ta thấy khi hàm lượng SiO_2 trong mẫu thủy tinh giảm đi thì cường độ đỉnh này giảm dần. Điều này là hoàn toàn hợp lý khi mà đỉnh này là do liên kết Si-O gây nên và do đó khi hàm lượng SiO_2 giảm thì kéo theo sự suy giảm cường độ của đỉnh này. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với nghiên cứu trước đây [12, 13], cho thấy cường độ tán xạ Raman

tại 800 cm^{-1} giảm dần theo hàm lượng SiO_2 và biến mất khi mẫu chứa ít hơn 50% SiO_2 . Ngoài ra, kết quả trên Hình 8 còn cho thấy sự suy giảm cường độ nhanh chóng của đỉnh tán xạ tại gần 1000 cm^{-1} khi hàm lượng Al_2O_3 tăng lên. Đỉnh tán xạ này được cho là liên quan đến các dao động của (Si,Al)-NBO (NBO: non bridging oxygens). Trong các công bố trước đây trên vật liệu chứa alumino silicate đã chỉ ra đỉnh tán xạ Raman tại 1000 cm^{-1} suy giảm rõ rệt khi hàm lượng Al_2O_3 tăng lên [12, 13]. Như vậy có thể thấy sự thay đổi của hàm lượng $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ảnh hưởng rõ rệt đến tính chất tán xạ Raman của vật liệu thu được, và các kết quả này hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu trước đây.

4. Kết luận

Vật liệu thủy tinh $x\text{Al}_2\text{O}_3 - (100-x)\text{SiO}_2$ pha tạp CuO với các tỉ lệ thành phần $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ khác nhau được chế tạo thành công bằng phương pháp sol-gel. Kết quả nhiễu xạ tia X và ảnh hiển vi điện tử quét SEM đã cho thấy các mẫu sau khi chế tạo có cấu trúc vô định hình và hình thái bề mặt mẫu có độ đồng đều cao. Các nguyên tố hiện diện trong vật liệu được xác định thông qua phổ EDS và sự có mặt của ion Cu^{2+} còn được thể hiện

qua phổ hấp thụ quang học với đỉnh hấp thụ đặc trưng tại 800 nm của các chuyển dời $e_g - t_{2g}$ của các điện tử lớp d trong ion Cu^{2+} . Phổ tán xạ Raman của các mẫu cũng đã cho thấy sự phụ thuộc của cường độ các đỉnh tán xạ Raman xung quanh 600, 800 cm^{-1} vào tỉ lệ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ trong các thủy tinh chế tạo.

Tài liệu tham khảo

- [1] S. Tanabe. (2002). "Rare-earth-doped glasses for fiber amplifiers in broadband telecommunication". *Comptes Rendus Chimie* (5), 815–824.
- [2] C. Zhu, Y. Yang, X. Liang, S. Yuan, G. Chen. (2007). "Rare earth ions doped full-color luminescence glasses for white LED". *Journal of Luminescence* (126), 707-710.
- [3] O.M. Efimov, L.B. Glebov, S. Grantham, M. Richardson. (1999). "Photoionization of silicate glasses exposed to IR femtosecond pulses". *Journal of Non-Crystalline Solids* (253), 58–67.
- [4] A.J. Kenyon. (2002). "Recent developments in rare-earth-doped materials for optoelectronics". *Progress in Quantum Electronics* (26), 225–284.
- [5] O.A. Yeshchenko, I.S. Bondarchuk, M.Y. Losytsky. (2014). "Surface plasmon enhanced photoluminescence from copper nanoparticles: Influence of temperature". *Journal of Applied Physics* (116), 054309.
- [6] A.P. Ingle, N. Duran, M. Rai, Bioactivity. (2014). "Mechanism of action, and cytotoxicity of copper-based nanoparticles: a review". *Applied microbiology and biotechnology* (98), 1001-1009.
- [7] M. Nogami, V.X. Quang, S. Ohki, K. Deguchi, T. Shimizu. (2018). "Reduction Mechanisms of Cu^{2+} -Doped $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Glasses during Heating in H_2 Gas". *The Journal of Physical Chemistry B* (122), 1315-1322.
- [8] M. Nogami, N.T.T. An, V.X. Quang, Y. Kato, Y. Matsuoka. (2018). "One-step fabrication of Cu nanoparticles on silicate glass substrates for surface plasmonic sensors". *Journal of Non-Crystalline Solids* (495), 95-101.
- [9] H. Van Tuyen, M. Nogami, L.X. Hung. (2020). "Reduction of Sm^{3+} and Eu^{3+} ions-co-doped $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses and photoluminescence properties". *Optical Materials* (100), 109639.
- [10] T.K. Masayuki Nogami, Atsuo Yasumori. (2001). "Spectral hole burning of Eu^{3+} -doped $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass prepared by melt quenching". *Optics Communications* (193), 237-244.
- [11] A. Nishikawa, D. Shiratori, S. Rim, T. Kato, D. Nakauchi, N. Kawaguchi, T. Yanagida. (2025). "Scintillation properties of Eu-doped $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses prepared by melt-quenching method". *Solid State Sciences* (160), 107812.
- [12] D.R. Neuville, L. Cormier, D. Massiot. (2004). "Al environment in tectosilicate and peraluminous glasses: A ^{27}Al MQ-MAS NMR, Raman, and XANES investigation". *Geochimica et Cosmochimica Acta* (68), 5071-5079.
- [13] P.F. McMillan, B.T. Poe, P.H. Gillet, B. Reynard. (1994). "A study of SiO_2 glass and supercooled liquid to 1950 K via high-temperature Raman spectroscopy". *Geochimica et Cosmochimica Acta* (58), 3653-3664.
- [14] X. Ke, Z. Shan, Z. Li, Y. Tao, Y. Yue, H. Tao. (2020). "Toward hard and highly crack resistant magnesium aluminosilicate glasses and transparent glass-ceramics". *Journal of the American Ceramic Society* (103), 3600-3609.