

# 结合高分辨率 X 射线光电子能谱和拉曼散射 研究 $\text{Ge}_x\text{Ga}_{8-x}\text{S}_{92-x}$ 玻璃结构\*

许思维<sup>1)†</sup> 王训四<sup>2)</sup> 沈祥<sup>2)</sup>

1) (湖南文理学院数理学院, 常德 415000)

2) (宁波大学高等技术研究院, 浙江省光电探测材料及器件重点实验室, 宁波 315211)

(2022 年 8 月 19 日收到; 2022 年 10 月 4 日收到修改稿)

本文在固定 Ga 原子含量为 8% 的情况下, 结合高分辨率 X 射线光电子能谱和拉曼散射光谱对硫系玻璃  $\text{Ge}_x\text{Ga}_{8-x}\text{S}_{92-x}$  ( $x = 24\%, 26.67\%, 29.6\%, 32\%$  和  $36\%$ ) 的结构进行了研究. 通过分析玻璃结构中各单元结构的演变情况, 发现玻璃内部网络结构主要为 S 原子桥接  $\text{GeS}_4$  和  $\text{GaS}_4$  四面体结构. 随着 Ge 含量的逐渐增大, S 链状或环状结构单元迅速减少, 并消失于  $\text{Ge}_{26.67}\text{Ga}_{8.33}\text{S}_{65.33}$  玻璃组分中; 而类乙烷结构  $\text{S}_3\text{Ge-GeS}_3$  中的 Ge—Ge 同极键和  $\text{S}_3\text{Ge/Ga-Ga/GeS}_3$  结构中的  $M-M$  (Ge—Ge, Ga—Ga 或 Ge—Ga) 同极键同时出现于  $\text{Ge}_{29.6}\text{Ga}_{8.4}\text{S}_{62.4}$  玻璃中, 并且其结构数量随着 Ge 含量的增大而逐渐增加. 由此可以判定, 首先, 在硫系玻璃  $\text{Ge}_x\text{Ga}_{8-x}\text{S}_{92-x}$  结构中 Ge 和 Ga 原子均主要以 4 配位的形式出现, 而 S 原子则主要以 2 配位的形式出现. 其次,  $M-M$  键的存在导致纳米相分离, 玻璃网络结构的有序化程度降低.

**关键词:** 硫系玻璃, 结构, X 射线光电子能谱, 拉曼散射

**PACS:** 71.23.Cq, 79.60.Ht, 82.80.Pv, 33.20.Fb

**DOI:** 10.7498/aps.72.20221653

## 1 引言

硫系玻璃一系列优异的物理特性使其具备了在能量存储/传输、光电子、光子学和电信等众多领域的应用或潜能<sup>[1-5]</sup>. 例如, 其高光学非线性可用于全光开关器件<sup>[2]</sup>, 宽带传输 (覆盖第二和第三个大气窗口) 可用于中红外光学传输<sup>[1-4]</sup>, 掺杂硫系玻璃高的离子电导率使其成为锂电池的候选固体电解质<sup>[5]</sup>. 此外, 与氧化物玻璃相比, 较低的声子能量使得它们具有较高的稀土离子发光效率, 是一种很有前途的活性稀土离子基体材料. 这一特性为掺杂稀土离子的硫系玻璃 Ge-Ga-S 作为活性介质在中红外波段的激光、光放大器和宽带光源的应用开辟了一系列可能性. 为了提高稀土元素的溶解度, 通常在硫系玻璃中引入化学元素 Ga. 一般认

为, 将 Ga 元素引入 Ge-S 玻璃网络会使得玻璃具有相对较大的稀土离子溶解度<sup>[6-9]</sup>. Ga 原子周围的化学局部配位一直是稀土掺杂硫系玻璃中特别关注的问题, 因为它们可以作为稀土离子的电荷补偿器<sup>[10,11]</sup>. 但是, 过量 Ga 原子引入同样可能会造成 Ge-Ga-S 玻璃微晶化的情况产生<sup>[9]</sup>. 因此, 系统地理解 Ge-Ga-S 玻璃的结构对于设计光子学应用中的最佳玻璃成分至关重要.

对于三元体系硫系玻璃 Ge-Ga-S, 其内部主要的网络结构可以从相应的二元硫系玻璃 Ge-S 体系的结构拓展中进行推导. 富 S 的 Ge-S 玻璃主要由  $\text{GeS}_4$  四面体结构通过 S 基链键结构相互连接, 其中 Ge 原子和 S 原子分别以 4 配位和 2 配位的形式存在. 随着 Ge 浓度的增加, 共角 (corner-sharing, CS) 和共边 (edge-sharing, ES)  $\text{GeS}_4$  四面体结构嵌入到 S 基链状或环状网络结构之中<sup>[12]</sup>. 在缺

\* 国家自然科学基金 (批准号: 62004067) 和湖南省教育厅青年项目 (批准号: 21B0620) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xusiwei1227@163.com

S 程度较大的 Ge-S 玻璃中, 还会形成类似乙烷的  $S_3\text{Ge-GeS}_3$  结构单元, 甚至由于玻璃网络结构中 S 原子的严重缺失, 从而导致欠协调的 Ge 原子形成 Ge 团簇结构<sup>[13]</sup>. 当 Ga 被引入到 Ge-S 网络结构中后, 其部分网络结构可由类似的结构单元组成. 但是, 在复杂的三元硫系玻璃 Ge-Ga-S 体系中, 确认玻璃网络的结构组成及其参数量化是一个挑战. 因为 Ge-Ga-S 玻璃中不仅含有低丰度的硫族同位素 (低丰度意味着较长的数据收集时间), 而且不同阳离子中心结构单元的化学位移大小也相当<sup>[14]</sup>, 因此传统的核磁共振 (nuclear magnetic resonance, NMR) 方法在此类玻璃中很难适用. 传统的振动光谱方法 (如红外光谱或拉曼散射光谱) 在二元化合物的情况下虽然可以提供一些有限的结构信息, 但在分析三元硫系玻璃时几乎失败, 因为在三元玻璃结构中存在更多的结构单元的振动模式, 这些模式反复重叠, 往往导致对光谱结构的分析不准确<sup>[15,16]</sup>. 因此, 应将重叠的振动峰进行有效的分解以便量化分析三元玻璃网状结构中各种结构单元. 高分辨率 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 是确定三元硫族玻璃结构最有利的技术之一. 该方法不仅可以确定玻璃网络结构中的各个结构单元, 还可以对其组分和相对浓度进行量化, 目前已成功地用于解释各种二元和三元玻璃 (如 As-Se, Ge-Se, As-S, Ge-S, Ge-As-Se, Ge-Ga-Se 和 Ge-Sb-Se) 的结构演变情况<sup>[12,17–22]</sup>.

基于以上, 本文将结合高分辨率 X 射线光电子能谱和拉曼散射光谱对 Ga 原子含量为 8% 的 Ge-Ga-S 玻璃微观结构的演变情况进行系统的研究. 从原子核层级的 XPS 光谱分析中提取结构信息, 其中化学位移提供了目标原子周围化学环境的数量和来源及其氧化状态的信息, 峰面积及其拟合组分给出了不同化学状态下原子的化学组成和相对含量. 拉曼散射作为一种补充技术, 可以从拉曼散射光谱中得到玻璃结构内部的分子振动和转动等方面的信息, 进而探明被散射分子结构、空间排列以及相互作用等相关信息.

## 2 实 验

采用熔融-淬冷法制备了  $\text{Ge}_x\text{Ga}_8\text{S}_{92-x}$  ( $x = 24\%$ ,  $26.67\%$ ,  $29.6\%$ ,  $32\%$  和  $36\%$ ) 玻璃. 原材料为高纯 5N (质量分数为 99.999%) 的化学单质 Ge, Ga 和

S, 基于化学配比的原则使用电子天平称量 20 g, 将其放置于预处理后的石英管中 (预处理的过程包括王水浸泡、无水乙醇冲洗、去离子水漂洗和烘干等步骤), 利用真空泵使得石英管内部的真空度达到  $10^{-6}$  Pa, 并借助氢氧焰进行熔封. 随后放入自制的摇摆炉中, 制定相应的熔制曲线, 以  $3\text{—}4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度升温至  $990\text{ }^\circ\text{C}$ , 摇摆周期为  $15\text{—}20\text{ min}$ , 熔制时间持续 10 h 以上, 以确保均匀融化. 待摇摆时间完成, 在  $950\text{ }^\circ\text{C}$  下静置  $2\text{—}3\text{ h}$ , 随后取出迅速浸入冷水中淬冷. 将淬冷后的石英管放入退火炉进行退火处理 (退火时间约为 3 h, 退火温度设定在玻璃化转变温度以下  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ), 其目的是为了消除玻璃中残留的内应力. 最后对玻璃样品进行切割和抛光, 通过 X 射线衍射确定了玻璃样品为非晶态结构性质, 采用高分辨红外显微镜观察了玻璃样品内部无气泡产生.

采用配备液氮冷却 CCD 探测器的拉曼光谱仪 (Jobin-Yvon-Horiba T64000 型) 对  $\text{Ge}_x\text{Ga}_8\text{S}_{92-x}$  玻璃样品进行测量. 其激发光源的波长为  $830\text{ nm}$ , 光谱仪的分辨率约为  $0.3\text{ cm}^{-1}$ , 功率选择为  $2.5\text{ mW}$ , 其主要目的是为了减少光诱导效应. 为了消除测试过程中拉曼散射光谱受热效应的影响, 在此借助玻色-爱因斯坦 (Bose-Einstein) 热分布公式来对其进行扣除, 公式如下<sup>[23]</sup>:

$$I_{\text{red}}(\omega) = \frac{\omega}{n+1} \times \frac{1}{(\omega_0 - \omega)^4} \times I_{\text{mea}}(\omega), \quad (1)$$

其中  $\omega$  和  $\omega_0$  分别是拉曼频率和激发光源的绝对频率, 单位均为  $\text{cm}^{-1}$ ;  $I_{\text{mea}}(\omega)$  和  $I_{\text{red}}(\omega)$  分别为测试的拉曼强度和扣除热效应后的拉曼强度;  $n$  是玻色-爱因斯坦 (Bose-Einstein) 因子, 其公式如下:

$$n = (\exp(\hbar\omega/(k_B T)) - 1)^{-1}, \quad (2)$$

式中,  $\hbar$  和  $k_B$  分别为普朗克 (Planck) 常数和波尔兹曼 (Boltzmann) 常数; Raman 光谱测量时的温度由  $T$  来表示. 使用标准的 PeakFit 软件对测得的拉曼散射光谱进行多次迭代的分峰拟合, 从而获取各个拉曼振动峰的相关信息 (峰中心位置、半峰全宽和相对振动强度等).

利用 Scienta ESCA-300 型高分辨率 X 射线光电子能谱仪记录  $\text{Ge}_x\text{Ga}_8\text{S}_{92-x}$  玻璃样品的 XPS 光谱. 其激发源为单色 Al  $K_\alpha$  X 射线源, 光子能量为  $1486.6\text{ eV}$ , 激发功率为  $250\text{ W}$ ; 数据分析区域长和宽分别为  $3\text{—}4\text{ mm}$  和  $0.25\text{ mm}$ . 对于所有玻

璃样品的测量, 均保持探测器与玻璃样品之间成  $90^\circ$ . 为了减少氧和其他污染物对 XPS 光谱测试时的影响, 在分析腔内的真空度维持在  $1.0 \times 10^{-8}$  Pa, 对玻璃样品进行破损, 对破损后的玻璃表面不同区域进行测量, 测量过程中选择能量较低 ( $<10$  eV) 的电子枪来中和光电子发射所产生的表面电荷, 并对 XPS 的测试结果用 C 1s 峰 (284.8 eV) 进行校准. 采用标准的 Casa-XPS 软件对 Ge 3d, Ga 3d 和 S 2p 光电子能谱进行数据分析. 为了更准确地进行描述, 将 Shirley 背景进行扣除, 并选用卷积 Voigt 线形峰对其进行拟合, 拟合过程中设定在一个双峰内的峰的半宽峰值相同. 通过迭代拟合的方法分别确定 Ge 3d, Ga 3d 和 S 2p 的 XPS 光谱内的双峰的数量 (由于自旋轨道分裂, 3d 能级形成  $3d_{5/2}$  和  $3d_{3/2}$  组分, 2p 能级形成  $2p_{3/2}$  和  $2p_{1/2}$  组分), 其中只有当双峰显著提高拟合的程度时才加入双峰. Ge  $3d_{5/2}$  与 Ge  $3d_{3/2}$  谱峰的间距为 0.56 eV, Ga  $3d_{5/2}$  与 Ga  $3d_{3/2}$  谱峰的间距为 0.46 eV, S  $2p_{3/2}$  与 S  $2p_{1/2}$  谱峰的间距为 1.16 eV.

### 3 结果与讨论

首先, 从二元体系 Ge-S 玻璃的振动模式入手, Ge-S 玻璃的拉曼散射光谱从低波数到高波数分别在 256, 342, 372, 432 和 482  $\text{cm}^{-1}$  处出现了拉曼振动峰, 与前人的研究结果一致. 256  $\text{cm}^{-1}$  附近的振动峰归属于类乙烷  $\text{S}_3\text{Ge-GeS}_3$  结构单元的振动, 位于 342  $\text{cm}^{-1}$  附近的高强度振动峰是由  $\text{GeS}_4(\text{CS})$  四面体中异极键 Ge—S 振动引起的, 在 372  $\text{cm}^{-1}$  附近的振动峰归因于  $\text{GeS}_4(\text{ES})$  四面体结构的振动, 两个  $\text{GeS}_4$  四面体通过桥连接一个 S 原子形成的  $\text{S}_3\text{Ge-S-GeS}_3$  结构的振动峰出现在 432  $\text{cm}^{-1}$  附近,  $\text{S}_n$  短链或环上 S—S 键的对称拉伸振动导致 482  $\text{cm}^{-1}$  处的拉曼振动峰的形成 [24–28]. 将 Ga 原子引入二元体系 Ge-S 玻璃结构内, 其拉曼散射光谱也发生了变化. 出现在 331  $\text{cm}^{-1}$  的振动峰归属于  $\text{Ge/GaS}_4(v_2)$  结构单元的对称伸缩模式, 位于 390  $\text{cm}^{-1}$  附近的振动峰是由  $\text{GaS}_4(\text{F}_2)$  结构单元中的 Ga-S 异极键振动造成 [29,30]. 除此之外, 在 232  $\text{cm}^{-1}$  附近出现的新拉曼振动峰与类乙烷结构单元  $\text{S}_3\text{Ge/Ga-Ga/GeS}_3$  的振动有关 [29,31].

我们凭借以上结构单元振动峰的信息对  $\text{Ge}_x\text{Ga}_8\text{S}_{92-x}$  玻璃的拉曼散射光谱进行分解, 通过

分峰拟合从而得到其微观结构中各个单元结构所对应的谱线, 如图 1 所示. 对其结构单元的演变趋势进一步量化, 表 1 罗列了各个分解峰的积分面积相对于拉曼散射光谱总积分面积的占比情况.

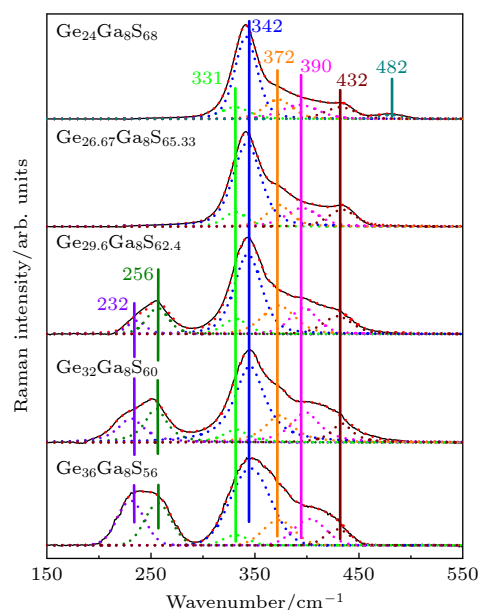


图 1  $\text{Ge}_x\text{Ga}_8\text{S}_{92-x}$  玻璃的拉曼散射光谱分峰拟合图  
Fig. 1. Raman scattering spectra of  $\text{Ge}_x\text{Ga}_8\text{S}_{92-x}$  glasses and their decompositions.

从表 1 可以看出, 在  $\text{Ge}_{24}\text{Ga}_8\text{S}_{68}$  玻璃结构中形成了 S 链状或环状结构单元, 表明在该玻璃化学组成中 S 原子是过量的, 所以 Ge 原子与 Ga 原子周围有足够的 S 原子与之以异极键 (Ge—S 和 Ga—S) 的形式共价成键, 即配位数为 4 的 Ge 原子与 S 原子之间形成了  $\text{GeS}_4(\text{CS})$ ,  $\text{GeS}_4(\text{ES})$  和  $\text{S}_3\text{Ge-S-GeS}_3$  结构单元; 然而值得关注的是变价的 Ga 原子, 其主要以 4 配位的形式出现于 Ge-Ga-S 玻璃结构中, 与 S 原子结合形成  $\text{GaS}_4(\text{F}_2)$  和  $\text{Ge/GaS}_4(v_2)$  结构单元; 随着 Ge 原子含量的增加, 之前在玻璃结构体系中形成了 S 链状或环状结构单元逐渐断裂, 在 Ge-Ga-S 玻璃中 Ge 含量为 26.67% 时得到完全抑制, 此时的玻璃体系主要以异极键的形式展现. 当 Ge 含量达到 29.6% 时, 在拉曼散射光谱中 256 和 232  $\text{cm}^{-1}$  附近分别出现两个新的振动峰, 这主要是因为 Ge-Ga-S 玻璃结构体系中 S 原子的逐渐减少, 从而导致类乙烷  $\text{S}_3\text{Ge-GeS}_3$  结构单元和  $\text{S}_3\text{Ge/Ga-Ga/GeS}_3$  结构单元的出现. 并且, 它们的数量也随着 Ge 含量的增加而逐渐增大. 该情况表明, 当 Ge-Ga-S 玻璃体系中 S 原子一旦被 Ge 和 Ga 原子结合成键消耗殆尽时, 剩余的 Ge 和 Ga 原



表 1 拉曼散射光谱分峰拟合中各个结构单元的相对比例

Table 1. Relative ratio of the different structural units derived from the decomposed Raman scattering spectra.

	$\text{S}_3\text{Ge}/\text{Ga}-\text{Ga}/\text{GeS}_3/\%$	$\text{S}_3\text{Ge}-\text{GeS}_3/\%$	$\text{Ge}/\text{GaS}_4$ ( $v_2$ )/%	$\text{GeS}_4$ (CS)/%	$\text{GeS}_4$ (ES)/%	$\text{GaS}_4$ ( $F_2$ )/%	$\text{S}_3\text{Ge}-\text{S}-\text{GeS}_3/\%$	$\text{S}_n$ chains/%
$\text{Ge}_{24}\text{Ga}_8\text{S}_{68}$	0	0	9.43	50.76	12.79	15.31	8.89	2.82
$\text{Ge}_{26.67}\text{Ga}_8\text{S}_{65.33}$	0	0	8.27	54.69	12.84	14.73	9.47	0
$\text{Ge}_{29.6}\text{Ga}_8\text{S}_{62.4}$	4.98	8.52	7.48	47.36	12.22	11.21	8.23	0
$\text{Ge}_{32}\text{Ga}_8\text{S}_{60}$	9.09	11.81	6.04	45.27	10.13	10.61	7.05	0
$\text{Ge}_{36}\text{Ga}_8\text{S}_{56}$	15.89	13.31	4.62	43.71	8.31	9.01	5.15	0

表 2  $\text{Ge}_x\text{Ga}_8\text{S}_{92-x}$  玻璃的 Ge 3d, Ga 3d 和 S 2p 的 XPS 的拟合参数Table 2. The fitting parameters for the decomposed Ge 3d, Ga 3d and S 2p spectra of  $\text{Ge}_x\text{Ga}_8\text{S}_{92-x}$  glasses.

		Structural unit						
		S-S-S	S-S-Ge/Ga	Ge/Ga -S-Ge/Ga	$\text{GeS}_4$	Ge-Ge/Ga-related structure	$\text{GaS}_4$	Ga-Ge/Ga-related structure
$\text{Ge}_{24}\text{Ga}_8\text{S}_{68}$	BE/eV	163.13	162.26	161.66	30.51		19.87	19.56
	FWHM/eV	1.11	1.03	1.13	1.17	—	0.98	0.98
	Content/%	4.98	19.17	75.85	100		72.25	27.75
$\text{Ge}_{26.67}\text{Ga}_8\text{S}_{65.33}$	BE/eV		162.13	161.58	30.44		19.86	19.58
	FWHM/eV	—	1.12	1.08	1.13	—	1.02	1.18
	Content/%		11.97	88.03	100		61.94	38.06
$\text{Ge}_{29.6}\text{Ga}_8\text{S}_{62.4}$	BE/eV		162.25	161.69	30.56	29.61	19.88	19.56
	FWHM/eV	—	1.17	1.09	1.11	1.11	1.05	1.06
	Content/%		5.54	94.46	85.41	14.59	53.41	46.59
$\text{Ge}_{32}\text{Ga}_8\text{S}_{60}$	BE/eV			161.58	30.58	29.81	19.89	19.51
	FWHM/eV	—	—	1.09	1.08	0.99	0.89	0.86
	Content/%			100	80.98	19.02	44.05	55.95
$\text{Ge}_{36}\text{Ga}_8\text{S}_{56}$	BE/eV			161.66	30.49	29.72	19.83	19.49
	FWHM/eV	—	—	1.16	1.07	1.11	0.87	0.89
	Content/%			100	73.26	26.74	39.53	60.47

子只能与自身或相互结合形成同极键  $M-M$  ( $M-M$  同极键的类型不确定, 可能是  $\text{Ge}-\text{Ge}$ ,  $\text{Ga}-\text{Ga}$  或  $\text{Ge}-\text{Ga}$ )<sup>[32,33]</sup>.

为了更准确地定量分析各组成原子周围的化学状态和化学键信息, 对  $\text{Ge}_x\text{Ga}_8\text{S}_{92-x}$  玻璃进行了 X 射线光电子能谱的测试. 不同的结构单元所对应各自的 XPS 峰的化学位移, 分别针对 Ge 3d, Ga 3d 和 S 2p 的 XPS 光谱进行了分峰拟合. 其拟合参数如结合能 (binding energy, BE)、半峰全宽 (full width at half maximum, FWHM) 和各结构单元的积分面积占 XPS 峰总面积的百分比 (content), 如表 2 所列, 值得指出的是, 由于在玻璃样品中仍存在未释放的电荷, 它的存在对光电子的逃逸产生影响, 因此会对电子结合能造成一定的偏差. 但是, 这并不会影响 XPS 的分析, 毕竟我们注重的

是 XPS 光谱的相对变化, 而并非各个化学键结合能的精确值.

Ge, Ga 和 S 原子的电负性分别是 2.01, 1.81 和 2.58<sup>[34]</sup>. 根据以往的研究结果, S 原子主要表现为 2 配位. 由于过配位原子和欠配位原子的数目相对较少, 因此, 忽略 Ge 原子和 Ga 原子的电负性差异, 将 S 2p 光谱分解为三个不同的最近邻构型, 随着结合能减小依次分别对应 S-S-S, S-S-Ge/Ga 和 Ge/Ga-S-Ge/Ga, 如图 2 所示. 在  $\text{Ge}_{24}\text{Ga}_8\text{S}_{68}$  中存在两个结合能较高的结构单元, 分别归属于 S-S-S 结构单元 (163.1 eV 附近) 和 S-S-Ge/Ga 结构单元 (162.2 eV 附近)<sup>[12,35]</sup>. 随着 Ge 含量的逐渐增加, 较高结合能的 S-S-S 结构单元和 S-S-Ge/Ga 结构单元的积分面积比值逐渐减少, 并最终分别消失于  $\text{Ge}_{26.67}\text{Ga}_8\text{S}_{65.33}$  和  $\text{Ge}_{32}\text{Ga}_8\text{S}_{60}$  玻璃结构中;

然而, 对于结合能相对较低的 Ge/Ga-S-Ge/Ga 结构单元 (位于 161.6 eV 附近) 则随着 Ge 含量的增加而增加<sup>[12,35]</sup>; 当 Ge 含量增加到 32% 时, 玻璃结构中 S 原子主要以 Ge/Ga-S-Ge/Ga 结构单元形式结合.

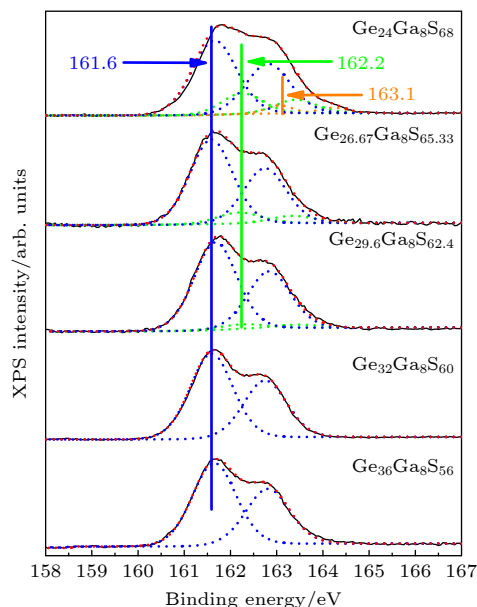


图 2  $\text{Ge}_x\text{Ga}_8\text{S}_{92-x}$  玻璃的 S 2p 的 XPS 分解

Fig. 2. S 2p spectra of  $\text{Ge}_x\text{Ga}_8\text{S}_{92-x}$  glasses and their decompositions.

Ge-Ga-S 玻璃的 Ge 3d XPS 谱分解情况如图 3 所示. 从图 3 可以发现, 位于 30.5 eV 附近对应的  $\text{GeS}_4$  结构单元在所有  $\text{Ge}_x\text{Ga}_8\text{S}_{92-x}$  玻璃中都能很好地观察, 并且随着 Ge 含量的增加而逐渐减少<sup>[12,22]</sup>; 在 29.7 eV 附近归属于 Ge-Ge/Ga-相关结构<sup>[36]</sup>, 当 Ge-Ga-S 玻璃组分中 Ge 含量达到 29.6% 时, Ge-Ge/Ga-相关结构单元开始出现, 同时随着 Ge 含量的增加而增加. 这主要是由于 Ge-Ga-S 玻璃结构体系中 S 原子含量的降低所造成, 之前中心原子 Ge 周围的 S 原子被 Ge 原子或 Ga 原子所逐步取代. 对于 Ga 3d 谱而言, 如图 4 所示. 位于 19.8 eV 附近出现了能带双峰归属于的  $\text{GaS}_4$  结构, 并且随着 Ge 含量的逐渐增加而逐渐减少<sup>[36]</sup>. 与  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  结构单元的结合能 (约在 20.2 eV 附近) 相比<sup>[37]</sup>, 其位置较低, 这表明 Ga 原子和 S 原子之间电荷密度的分布发生了改变. 由于电荷密度向 2 配位的 S 原子转移的效率不如  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  的 S 原子, 这使得 Ga 的核势能更好地屏蔽电子. 随着 S 含量的逐渐减少, Ga 3d 低能侧 (位于 19.5 eV 附近) 的双峰逐渐增加, 这是由于 Ga 原子与一个或多个 Ga 或 Ge 原

子成键, 形成 Ga-Ge/Ga 相关结构单元所致<sup>[38]</sup>. 基于对 Ga 3d 谱的观察, 可以发现在 Ge-Ga-S 玻璃网络结构中, 变价的 Ga 原子主要以 4 配位的形式存在.

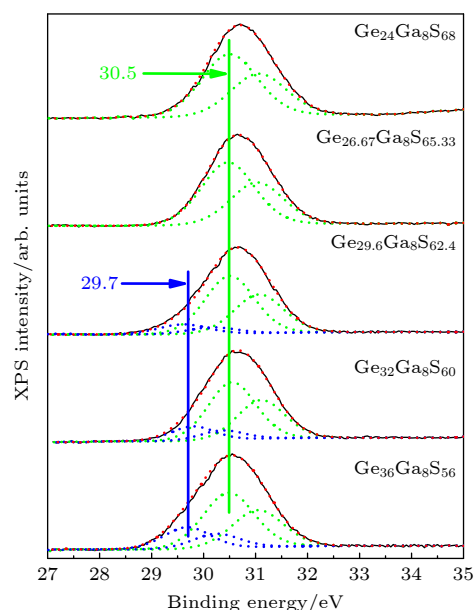


图 3  $\text{Ge}_x\text{Ga}_8\text{S}_{92-x}$  玻璃的 Ge 3d 的 XPS 分解

Fig. 3. Ge 3d spectra of  $\text{Ge}_x\text{Ga}_8\text{S}_{92-x}$  glasses and their decompositions.

这里需要指出, XPS 主要是探测玻璃表面下 30—50 nm 深度范围的结构信息 (主要包括化学状态、化学键、元素组成和含量等), 而拉曼散射光谱可以获取玻璃材料内部分子振动和转动等方面的信息, 并对其分子结构进行分析. 此外, 无论是入射光的强度还是各结构的敏感强度, 均会造成特征峰强度各异. 总而言之, 通过对表 1 和表 2 进行比较, 可以发现,  $\text{Ge}_x\text{Ga}_8\text{S}_{92-x}$  玻璃的拉曼散射光谱的分峰拟合结果与 XPS 谱中各单元结构反映出来的信息基本一致. 首先, 在所有 Ge-Ga-S 玻璃样品的结构中, Ge 和 S 原子分别主要以 4 和 2 配位的形式存在, 这大致满足 Mott 的“8- $N$ ”规则 ( $N$  为元素周期表中化学元素的族序数), 然而对于价态不稳定的 Ga 原子 (主要以 4 配位形式出现) 则不尽然. 因此, 在使用玻璃的平均配位数 (mean coordination number, MCN) 对其物理性质进行描述时变得比较复杂. 这里 MCN 定义为组成玻璃的各原子的配位数与其各自的百分比浓度乘积的总和. 其次, 当玻璃组分随着 Ge 含量的增加, 含有 S—S 同极键的结构单元数量逐渐减少, 终于几乎完全抑制. 最后, 由于 Ga 原子含量是固定的, Ge 原子含

量的增加, 导致 S 原子数目的减少, 一旦玻璃结构处于缺 S 状态下时, 便会导致处于分离状态的类乙烷  $\text{S}_3\text{Ge}-\text{GeS}_3$  结构单元和  $\text{S}_3\text{Ge}/\text{Ga}-\text{Ga}/\text{GeS}_3$  结构单元的产生, 并随着 Ge 含量的增加而增加, 从而出现纳米相分离或分层的现象 [39].

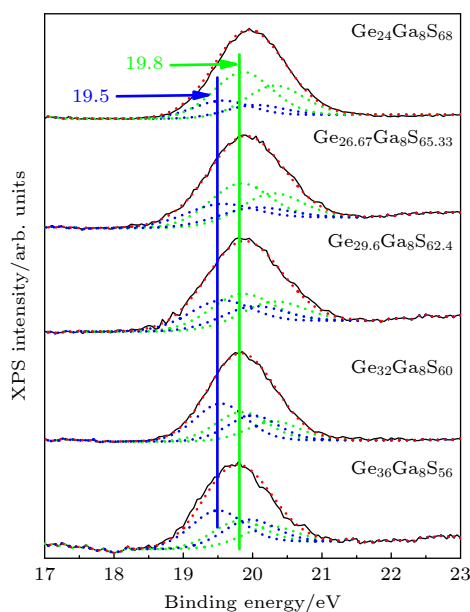


图 4  $\text{Ge}_x\text{Ga}_8\text{S}_{92-x}$  玻璃的 Ga 3d 的 XPS 分解

Fig. 4. Ga 3d spectra of  $\text{Ge}_x\text{Ga}_8\text{S}_{92-x}$  glasses and their de-compositions.

## 4 结 论

本文采用高分辨率 X 射线光电子能谱和拉曼散射技术对一系列 Ga 原子含量为 8% 的硫系玻璃 Ge-Ga-S 的微观结构进行了研究. 结果表明, 在所有玻璃中, S 链状或环状结构单元仅出现在  $\text{Ge}_{24}\text{Ga}_8\text{S}_{68}$  玻璃结构中. 随着 Ge 含量的增高快速消失于  $\text{Ge}_{26.67}\text{Ga}_8\text{S}_{65.33}$  玻璃结构中, 此时玻璃结构内部主要以  $\text{GeS}_4$  和  $\text{GaS}_4$  四面体结构通过 S 桥接而形成化学序网络结构. 由此表明, 在玻璃结构中 Ge 原子和 S 原子大体上遵循中心原子核外电子排布的原则, 分别为 4 配位和 2 配位; 而对于变价的 Ga 原子, 主要是以 4 配位的形式出现. 随着玻璃组分中 Ge 含量的增加, 当其含量达到 29.6% 时, 类乙烷结构  $\text{S}_3\text{Ge}-\text{GeS}_3$  中的 Ge—Ge 同极键和  $\text{S}_3\text{Ge}/\text{Ga}-\text{Ga}/\text{GeS}_3$  结构中的 M—M 同极键出现, 并且其数量随着 Ge 含量的增加而逐渐增加, 从而造成 Ge-Ga-S 玻璃网络结构的有序化程度降低.

## 参考文献

- [1] Wang R P 2014 *Amorphous Chalcogenides: Advances and Applications* (Singapore: Pan Stanford Publisher) pp178–193
- [2] Tanaka K, Shimakawa K 2011 *Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials* (New York: Springer International Publishing) pp115–135
- [3] Xu S W, Yang X N, Yang D X, Wang X S, Shen X 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 167101 (in Chinese) [许思维, 杨晓宁, 杨大鑫, 王训四, 沈祥 2021 物理学报 **70** 167101]
- [4] Choi D Y, Madden S, Rode A, Wang R P, Luther-Davies B 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 011115
- [5] Kim Y, Saienga J, Martin S W 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 16318
- [6] Zhang X D, Wu Y H, Yang Z S, Dai S X, Zhang P Q, Zhang W, Xu T F, Zhang Q Y 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 144205 (in Chinese) [张兴迪, 吴越豪, 杨正胜, 戴世勋, 张培晴, 张巍, 徐铁峰, 张勤远 2016 物理学报 **65** 144205]
- [7] Wang J, Feng Z, Wu G L, Wang J J, Jiao K, Wang X G, Liu J, Liang X L, Xu T S, Zhong M H, Xiao J, Zhao Z M, Liu Z J, Liu Y X, Wang X S 2020 *Chin. J. Lumin.* **41** 1343 (in Chinese) [汪俊, 冯赞, 吴国林, 汪金晶, 焦凯, 王弦歌, 刘佳, 梁晓林, 徐铁峰, 钟明辉, 肖晶, 赵浙明, 刘自军, 刘永兴, 王训四 2020 发光学报 **41** 1343]
- [8] Dai S X, Peng B, Le F D, Wang X S, Shen X, Xu T F, Nie Q H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3547 (in Chinese) [戴世勋, 彭波, 乐放达, 王训四, 沈祥, 徐铁峰, 聂秋华 2010 物理学报 **59** 3547]
- [9] Ren J, Lu X S, Wang P F 2019 *Acta Photonica Sin.* **48** 1148007 (in Chinese) [任晶, 卢小送, 王鹏飞 2019 光子学报 **48** 1148007]
- [10] Yang Z, Wang R P, Chen Y M, Li Q L, Shen X, Xu T F 2020 *Opt. Mater.* **100** 109677
- [11] Ren J, Wagner T, Bartos M, Frumar M, Oswald J, Kincl M, Frumarova B, Chen G R 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 033105
- [12] Golovchak R, Shpotyuk O, Kozyukhin S, Shpotyuk M, Kovalskiy A, Jain H 2011 *J. Non-Cryst. Solids* **357** 1797
- [13] Zhu E W, Liu Y X, Sun X, Yin G L, Jiao Q, Dai S X, Lin C G 2019 *J. Non-Cryst. Solids* **1** 100015
- [14] Bureau B, Troles J, Floch M L, Guenot P, Smechtala F, Lucas J 2003 *J. Non-Cryst. Solids* **319** 145
- [15] Nazabal V, Charpentier F, Adam J L, Nemec P, Lhermite H, Anne M L B, Charrier J, Guin J P, Moréac A 2011 *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **8** 990
- [16] Pethes I, Chahal R, Nazabal V, Prestipino C, Trapananti A, Michalik S, Jóvári P 2016 *J. Phys. Chem. B* **120** 9204
- [17] Golovchak R, Kovalskiy A, Miller A C, Jain H, Shpotyuk O 2007 *Phys. Rev. B* **76** 125208
- [18] Golovchak R, Shpotyuk O, Kozyukhin S, Kovalskiy A, Miller A C, Jain H 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 103704
- [19] Kondrat O, Holomb R, Csik A, Takats V, Veres M, Mitsa V 2017 *Nanoscale Res. Lett.* **12** 149
- [20] Xu S W, Wang R P, Luther-Davies B, Kovalskiy A, Miller A C, Jain H 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 083518
- [21] Xu S W, Wang L, Shen X 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 223302 (in Chinese) [许思维, 王丽, 沈祥 2015 物理学报 **64** 223302]
- [22] Golovchak R, Calvez L, Petracovschi E, Bureau B, Savitskii D, Jain H 2013 *Mater. Chem. Phys.* **138** 909
- [23] Kotsalas I P, Papadimitriou D, Raptis C, Vlcek M, Frumar M 1998 *J. Non-Cryst. Solids* **226** 85
- [24] Wang K K, Wang W F, Lin C G, Shen X, Dai S X, Chen F F 2022 *Ceram. Int.* **48** 11209
- [25] Li Z B, Lin C G, Nie Q H, Dai S X 2013 *J. Am. Ceram. Soc.* **96** 125

- [26] Velmuzhov A P, Sukhanov M V, Tyurina E A, Plekhovich A D, Fadeeva D A, Ketkova L A, Churbanov M F, Shiryayev V S 2021 *J. Non-Cryst. Solids* **554** 120615
- [27] Li Z B, Lin C G, Nie Q H, Dai S X 2013 *Appl. Phys. A* **112** 939
- [28] Zhang W, Fu J, Shen X, Chen Y, Dai S X, Chen F, Li J, Xu T F 2013 *J. Non-Cryst. Solids* **377** 191
- [29] Rana A, Singh B P, Sharma R 2019 *J. Non-Cryst. Solids* **523** 119597
- [30] Niu L, Chen Y M, Shen X, Xu T F 2020 *Chin. Phys. B* **29** 087803
- [31] Wang X F, Gu S X, Yu J G, Zhao X J, Tao H Z 2004 *J. Solid State Commun.* **130** 459
- [32] Hannon A C, Aitken B G 1999 *J. Non-Cryst. Solids* **256–257** 73
- [33] Masselin P, Coq D L, Cuisset A, Bychkov E 2012 *Opt. Mater. Express* **2** 1768
- [34] Pauling L 1960 *The Nature of the Chemical Bond* (Ithaca: Cornell University Press) pp113–121
- [35] Xu Q, Yang X Y, Zhang M J, Wang R P 2019 *Mater. Res. Express* **6** 085212
- [36] Golovchak R, Nazabal V, Bureau B, Oelgoetz J, Kovalskiy A, Jain H 2018 *J. Non-Cryst. Solids* **499** 237
- [37] Srivastava C P, Van De Vondel D F, Van Der Kelen G P 1977 *Inorg. Chim. Acta* **23** L29
- [38] Pethes I, Nazabal V, Chahal R, Bureau B, Kaban I, Belin S, Jovari P 2016 *J. Alloys Compd.* **673** 149
- [39] Sun Y H, Zhang Z, Yang Z, Niu L, Wu J, Wei T X, Yan K L, Sheng Y, Wang X S, Wang R P 2021 *Opt. Mater. Express* **11** 2413

# Structure of $\text{Ge}_x\text{Ga}_8\text{S}_{92-x}$ glasses studied by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy and Raman scattering\*

Xu Si-Wei<sup>1)†</sup> Wang Xun-Si<sup>2)</sup> Shen Xiang<sup>2)</sup>

1) (College of Mathematics and Physics, Hunan University of Arts and Science, Changde 415000, China)

2) (Key Laboratory of Photoelectric Materials and Devices of Zhejiang Province, The Research Institute of Advanced Technologies, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

(Received 19 August 2022; revised manuscript received 4 October 2022)

## Abstract

In this paper, the structures of chalcogenide glasses  $\text{Ge}_x\text{Ga}_8\text{S}_{92-x}$  ( $x = 24\%$ ,  $26.67\%$ ,  $29.6\%$ ,  $32\%$  and  $36\%$ ) at a fixed Ga atomic content of 8% are studied by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy and Raman scattering spectra. In order to quantify the evolutions of the different structural units in  $\text{Ge}_x\text{Ga}_8\text{S}_{92-x}$  glasses, the number of double peaks in the Ge 3d, Ga 3d and S 2p spectra are determined by iterative fitting method, the binding energy and the full width at half maximum of each peak, and the relative ratio of the integral area of each decomposed peak to that of the whole area of the X-ray photoelectron spectroscopy are thus achieved. On the other hand, the Raman scattering spectra of  $\text{Ge}_x\text{Ga}_8\text{S}_{92-x}$  glass are decomposed into multiple Gaussians based on the structural units. We use the iterative method to simulate the position of peak center, full width at half maximum, and height of each Raman peak. By analyzing the evolution of each unit structure in the glasses, it is found that the network structure of glass network is mainly formed by S atom bridging the tetrahedral structure of  $\text{GeS}_4$  and  $\text{GaS}_4$ . The S chains or rings structural units are formed in  $\text{Ge}_{24}\text{Ga}_8\text{S}_{68}$  glass, indicating that S atoms are in excess in the chemical composition of the glass, so there are enough S atoms around Ge and Ga atoms, forming heteropolar Ge—S and Ga—S bonds. With the gradual increase of Ge content, S chains or rings structure units rapidly disappear in  $\text{Ge}_{26.67}\text{Ga}_8\text{S}_{65.33}$  glass. The Ge—Ge homopolar bonds in the ethane-like structure  $\text{S}_3\text{Ge}—\text{GeS}_3$  and the  $M—M$  (Ge—Ge, Ga—Ga or Ge—Ga) homopolar bonds in the  $\text{S}_3\text{Ge}/\text{Ga}—\text{Ga}/\text{GeS}_3$  structure simultaneous appear in the  $\text{Ge}_{29.6}\text{Ga}_8\text{S}_{62.4}$  glass, and the number of structures increases gradually with the increase of Ge content. This is mainly due to the insufficient number of S atoms in the Ge-Ga-S glass. Once S atoms are lacking, the excess Ge and Ga atoms can only combine with themselves to form the homopolar bond  $M—M$ . It can be concluded below. Firstly, Ge and Ga atoms appear mainly in the form of 4-coordination, while S atoms occur mainly in the form of 2-coordination in the chalcogenide glasses of  $\text{Ge}_x\text{Ga}_8\text{S}_{92-x}$ . Secondly, the existence of  $M—M$  bond leads the nanophase to separate, and the ordering degree of glass network structure to decrease.

**Keywords:** chalcogenide glasses, structure, X-ray photoelectron spectroscopy, Raman scattering

**PACS:** 71.23.Cq, 79.60.Ht, 82.80.Pv, 33.20.Fb

**DOI:** 10.7498/aps.72.20221653

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 62004067), and the Research Foundation of Education Bureau of Hunan Province, China (Grant No. 21B0620).

† Corresponding author. E-mail: xusiwei1227@163.com



结合高分辨率X射线光电子能谱和拉曼散射研究 $\text{Ge}_x\text{Ga}_8\text{S}_{92-x}$ 玻璃结构

许思维 王训四 沈祥

Structure of  $\text{Ge}_x\text{Ga}_8\text{S}_{92-x}$  glasses studied by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy and Raman scattering

Xu Si-Wei Wang Xun-Si Shen Xiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 017101 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221653

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221653>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

S取代Se对 $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5x}\text{S}_x$ 玻璃结构及光学性质的影响

Effect of substitution of S for Se on structure and physical properties in  $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5x}\text{S}_x$  glass

物理学报. 2021, 70(16): 167101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210536>

沉积态铀薄膜表面氧化的X射线光电子能谱

Surface oxidation of as-deposit uranium film characterized by X-ray photoelectron spectroscopy

物理学报. 2018, 67(2): 027301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172055>

X射线光电子能谱在固态锂离子电池界面研究中的应用

Application of X-ray photoelectron spectroscopy to study interfaces for solid-state lithium ion battery

物理学报. 2021, 70(17): 178801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210180>

Ge-Sb-Se硫系玻璃的折射率和热光系数

Refractive index and thermo-optic coefficient of Ge-Sb-Se chalcogenide glass

物理学报. 2019, 68(1): 017801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181869>

高温超导体电子结构和超导机理的角分辨光电子能谱研究

Angle-resolved photoemission spectroscopy studies on the electronic structure and superconductivity mechanism for high temperature superconductors

物理学报. 2021, 70(1): 017406 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201913>

1T-NbSeTe电子结构的角分辨光电子能谱

Angle-resolved photoemission spectroscopy of electronic structure of 1T-NbSeTe

物理学报. 2022, 71(12): 127901 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220458>