

文章编号: 1000-324X(2005)01-0047-06

GeS₂-Ga₂S₃-CsCl 系统玻璃的微结构研究

陶海征, 赵修建, 杨 慧, 敬承斌

(硅酸盐材料工程教育部重点实验室(武汉理工大学), 武汉 430070)

摘 要: 对准三元系统玻璃 GeS₂-Ga₂S₃-CsCl 中两个系列样品的室温拉曼谱进行了系统的探测和分析。基于 Cs⁺ 对混合阴离子基团 GaS_{3/2}Cl 影响的分析, 解释了低 CsCl 含量时样品的拉曼谱演变; 基于 Cs⁺ 对桥式单元 Ga₂S₄Cl₂ 影响的分析, 解释了 Ga₂S₃-2CsCl 玻璃和二聚物 Ga₂Cl₆ 熔体拉曼谱相似和变化的原因。并在此基础上解释了高 CsCl 含量时 GeS₂-Ga₂S₃-CsCl 系统玻璃样品的拉曼谱演变。根据拉曼谱的微结构起源, GeS₂-Ga₂S₃-CsCl 玻璃的微结构被推测是 Cs⁺ 以氯原子为最近邻配位的单壳层形式均匀地分布在由 GeS_{4/2}, GaS_{3/2}Cl, Ga₂S₄Cl₂ 等结构单元通过桥硫键联接而形成的玻璃网络中。

关 键 词: GeS₂-Ga₂S₃-CsCl 系统玻璃; 拉曼; 微结构

中图分类号: TQ 171 **文献标识码:** A

1 引言

工作在石英光纤第三工作窗口 (1.55 μm) 的掺铒光纤放大器 (EDFA) 的成功应用是光通信史上的一个重要里程碑。然而, 大多数已运行的石英光纤通信系统工作于 1.3 μm 附近的低色散窗口。目前, 工作于该窗口的稀土掺杂光纤放大器仍未取得重大突破, 因而 1.3 μm 光纤放大器的研制和开发仍是国际上的一个热门课题。根据近几年的研究成果, Dy³⁺ 掺杂硫卤玻璃光纤放大器 (DDFA) 是 1.3 μm 光纤放大器的最佳候选器件^[1,2]。稀土离子的局部配位环境对其发光性能具有重大影响, 因此深入研究硫卤玻璃的微结构, 探索稀土离子的最近配位环境对光纤放大器的研发具有重要意义。

由于能对很小的结构基团进行探测 (不像 XRD 技术, 需要至少 150~200 nm 的相干长度), 拉曼散射技术是研究玻璃微结构的重要工具之一^[3]。本文系统地探测了 GeS₂-Ga₂S₃-CsCl 系统玻璃两个系列样品拉曼谱的演变, 根据拉曼谱的演变, 可以获得系统玻璃的微结构随组成变化的信息。

2 实验

2.1 玻璃样品的制备

收稿日期: 2003-11-25, 收到修改稿日期: 2003-12-15

基金项目: 国家自然科学基金 (50125205)

作者简介: 陶海征 (1973-), 男, 博士, 讲师。E-mail: taohaizheng@sina.com.cn 通讯联系人: 赵修建。
E-mail: zhaoxj@public.wh.hb.cn

所研究 $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ 系统玻璃的样品由 99.999% 的 Ge、Ga、S 和 99.99% 的 CsCl 利用传统的熔融-淬冷技术获得。实验用一端已封好的石英玻璃管预处理工艺如下：首先用去离子水冲洗，然后用 25% 的氢氟酸浸泡 15min，再用去离子水漂洗 3 遍，然后在 250°C 的干燥箱中烘干，最后在真空 (0.1Pa) 干燥箱中 (1000°C) 干燥 5h。而后在 H_2O 和 O_2 浓度 $<1\text{ppm}$ 的充满氮气的真空厌氧水操作箱 (型号：ZKX-2B, 南京大学仪器厂) 中，将原料按所用化学配比和合适的量准确计算，精确称量 (精度：0.001)，置入预处理过的石英玻璃管中；然后抽真空至 0.1Pa 左右，并用氢氧焰熔封石英玻璃管，放入熔制玻璃的摇摆炉中。

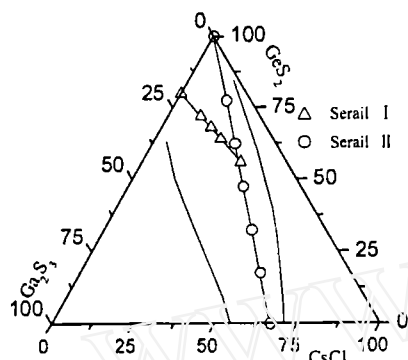


图 1 $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ 系统玻璃的成玻区和所研究的玻璃组成

Fig. 1 Ternary phase diagram showing the glass-forming region and molar compositions of specimens investigated in this study

2.2 测试方法

制备玻璃的化学成分由电子探针 X 射线显微分析仪 (EPMA) (型号：JCSA-733) 确定。所制备样品的均匀性和非晶态特性由光学和电子显微镜 (Tesla BS 340) 以及 X 射线衍射技术 (型号：D/max-rB (转靶); X-Ray: $\text{CuK}\alpha$; 功率：2kW (40kV \times 50mA)) 确定。

玻璃样品的室温拉曼谱由英国 Renishaw 公司生产的 RM-1000 型拉曼光谱仪给出。所用激光为 He-Ne 激光器的 632.8nm 激光辐射线。为防止功率过大造成样品损坏，样品上功率为 2.0mW 左右。所测频率范围为 $150\sim 600\text{cm}^{-1}$ ，所获数据的分辨率为 2cm^{-1} 。所绘拉曼谱未作任何平滑和背底扣除处理。

3 结果

EPMA 分析结果表明，所制玻璃样品的配料组成和实际组成的偏差在 $\pm 2\%$ 以内。因此，本文以玻璃的配料组成来标示所制备的玻璃样品。

所制样品的 X 射线衍射分析结果表明，所制备的样品均是非晶态；由光学显微镜和电子显微镜的观察结果表明，所制系列玻璃样品是微均匀的。另外，随着 CsCl 含量的增加，所制玻璃样品颜色由黄逐渐变淡，最后变成无色透明的玻璃。这说明随着 CsCl 含量的增加，玻璃的电子吸收边逐渐向短波方向移动。

根据 Ivanova 等人 [4] 的研究，在 $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ 准二元系统玻璃中， $0.8\text{GeS}_2\text{-}0.2\text{Ga}_2\text{S}_3$ 是

熔制程序如下：首先升温至 600°C ，同时开始摇摆，并在此温下保温 5h，以使原料开始反应，并防止爆炸；然后在 5h 内升温至 950°C ，以使原料充分熔化和匀化，并在此温度下保温 15h；最后根据玻璃组成缓慢降温至 $700\sim 900^\circ\text{C}$ ，停止摇摆并在此温度下静置 3h，通过空气或冰水混合物淬冷盛有所熔样品的石英玻璃管而获得所需玻璃样品。

为了研究玻璃的拉曼谱随组成的变化规律，在准三元 $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ 系统玻璃的成玻区中 [4]，两个系列的样品被选择用来研究玻璃的拉曼光谱变化规律 (如图 1)。系列 I 是组成 CsCl 和 $0.8\text{GeS}_2\text{-}0.2\text{Ga}_2\text{S}_3$ (摩尔比，下同) 的连线，即： $(0.8\text{GeS}_2\text{-}0.2\text{Ga}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{CsCl})_x$ ($x=0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3$)；系列 II 是组成 GeS_2 和 $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}2\text{CsCl}$ 的连线，即： $(\text{GeS}_2)_{1-x}(\text{Ga}_2\text{S}_3/2\text{CsCl})_x$ ($x=0.15, 0.25, 0.35, 0.45, 0.55, 0.667$)。

热学性质最稳定的玻璃组成. 因此, 在 $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ 准三元系统玻璃中, 我们首先制备了系列 I 的样品, 以研究 CsCl 的添加对准二元系统玻璃 $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ 微结构的影响. 图 2 是系列 I 和 GeS_2 玻璃样品的拉曼谱. 由该图可以明显地看出, 随着 CsCl 的添加, 样品的拉曼谱发生了明显的变化. 第一, 在 $200\sim 290\text{cm}^{-1}$ 区, 随着 CsCl 含量增加, 该区域峰强度逐渐降低, 当 Ga_2S_3 和 CsCl 的组分为 $1:2$ 时, 该区域的峰完全消失. 第二, 在 $290\sim 360\text{cm}^{-1}$ 区, 当 CsCl 含量 < 0.2 时, 位于 340cm^{-1} 的峰略微向低波数方向扩展, 但并没有向高波数方向展宽的迹象. 但是当 CsCl 的含量 > 0.2 时, 该区域的峰向低波数方向有相当大的扩展, 且逐渐演变为峰位分别在 324 和 340cm^{-1} 的两个峰; 第三, 在 $360\sim 385\text{cm}^{-1}$ 区, 随着 CsCl 含量的增加, 该区域的强度略有降低; 最后, 在 $385\sim 460\text{cm}^{-1}$ 区, 当 CsCl 含量 < 0.2 时, 该区域的强度略有增加, 但当 CsCl 含量 > 0.2 时, 该区域的强度有较大增加, 逐渐形成一个较宽的峰包, 且该峰的右边随着 CsCl 的增加明显地向低波数方向移动.

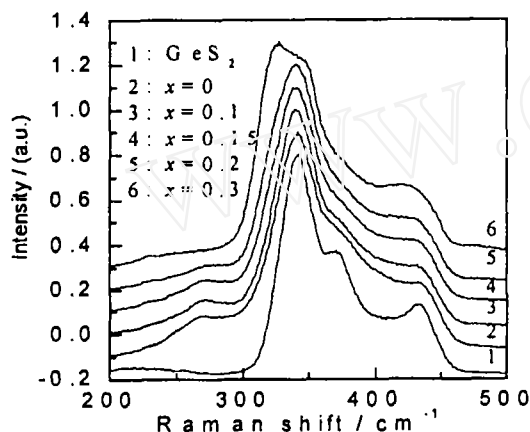


图 2 GeS_2 和组成系列 I 样品的室温拉曼谱
Fig. 2 Raman spectra of samples on Serial I
The curves are shifted in parallel for clarity

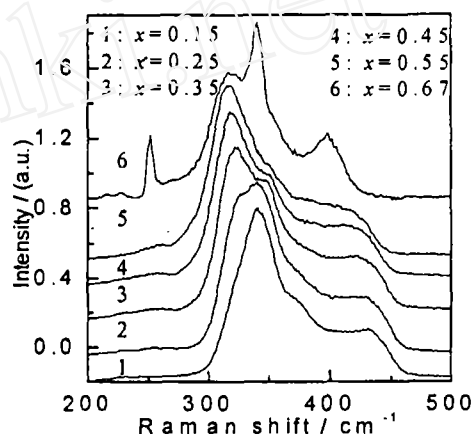


图 3 组成系列 II 样品的室温拉曼谱
Fig. 3 Raman spectra of samples on Serial II

表 1 $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-2CsCl}$ 玻璃和二聚物熔体 Ga_2Cl_6 的拉曼带的波数和归属

Table 1 Wave numbers and assignments of the Raman bands of the $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-2CsCl}$ glass and molten Ga_2Cl_6

$\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-2CsCl}$ glass	Ga_2Cl_6 (molten)	Data and assignment ^[7]
215	215(shoulder)	$\nu_{15}B_{3g}$ symmetric twisting
228	230(weak)	ν_6B_{1g} ring in-plane stretching
250	268(weak)	$\nu_3(A_g) + \nu_4(A_g)$
318	318(middle)	ν_2A_g ring breathing
342	344(middle)	ν_3^*2 ring in-plane bend
400	413(strong)	ν_1A_g symmetric stretching
462	462(middle)	$\nu_{11}B_{2g}$ antisymmetric stretching

为了进一步探测拉曼谱的演变, 我们探测了系列 II 样品的拉曼谱. 在该系列的样品中, Ga_2S_3 和 CsCl 的比例保持 $1:2$ 不变, GeS_2 的含量逐渐减少. 图 3 清楚地反映了该系列样品

拉曼谱演变规律. 与系列 I 样品的谱演变相比, 该系列样品的谱图演变呈现了一些新的特征. 第一, 在 $200\sim 280\text{cm}^{-1}$ 区间, 当 CsCl 含量 <0.25 时, 该区域无任何明显的峰和肩出现; 但当 CsCl 含量超过 0.25 后, 该区域逐渐出现一个中心约在 250cm^{-1} 左右宽的小包, 到不含 GeS_2 时, 演变成了一个中心约在 250cm^{-1} 的较尖的峰和中心分别在 228 和 215cm^{-1} 的小峰及肩; 在 $280\sim 360\text{cm}^{-1}$ 区间, 与系列 I 样品的演变规律类似, 只是在 GeS_2 含量为 0 时, 在 340cm^{-1} 又出现了一个较尖的峰; 在 $360\sim 460\text{cm}^{-1}$ 区间, 与系列 I 样品谱的演变类似, 只是在 GeS_2 含量为 0 时演变成了一个峰位约在 400cm^{-1} 的较大的峰包.

除了某些带在强度和位置上的稍微变化之外, $\text{GaS}_{3/2}$ -CsCl 玻璃与桥式二聚物 Ga_2Cl_6 的拉曼谱显现出了惊人的相似. Tverjanovich 等^[6]也观察到了这个现象, 但他们并未对二者谱图差异的原因作出解释. 表 1 列出了 $\text{GaS}_{3/2}$ -CsCl 玻璃和桥式二聚物 Ga_2Cl_6 谱图中带的归属.

4 讨论

图 2 中显示了 GeS_2 玻璃的拉曼谱, 与参考文献 [5,6] 等报道的拉曼谱类似. 最强的位于 340cm^{-1} 的峰被归属于由类甲烷结构单元 $\text{GeS}_{4/2}$ 的对称伸缩振动 (A_1 模) 所引起; 位于 370cm^{-1} 的伴模 (A_1') 被归属于由共边四面体 $\text{Ge}_2\text{S}_{2+4/2}$ 的振动所引起; 对位于 430cm^{-1} 的带的归属是有争议的, 一些研究者把这个带归属于两个共顶四面体的振动模^[8]; 而 Phillips^[9]则认为这个带是由类船舷外挂支架结构 (OR) 的硫二聚物的振动所引起. 另外, 富锗玻璃会在 250cm^{-1} 左右引起一个由类乙烷结构单元 $\text{S}_3\text{Ge-GeS}_3$ 的 ν_3 模引起的振动带^[10].

图 2 中显示了 $0.8\text{GeS}_2\text{-}0.2\text{Ga}_2\text{S}_3$ 的拉曼谱, 类似于 Fontana 等人^[10]获得的拉曼谱. Ga_2S_3 的引入使 GeS_2 玻璃的拉曼谱产生了三个主要变化. 首先, 由于硫缺乏引起类乙烷结构单元 $\text{S}_3\text{Ga(Ge)-Ga(Ge)S}_3$ 的出现, 在 $200\sim 290\text{cm}^{-1}$ 区引起一个归属于 $\text{S}_3\text{Ga-GaS}_3$ 峰心约在 270cm^{-1} 的峰和一个归属于 $\text{S}_3\text{Ge-GeS}_3$ 约位于 250cm^{-1} 的肩; 第二个变化是由于类甲烷结构单元 $\text{GeS}_{4/2}$ 和 $\text{GaS}_{4/2}$ 对称伸缩振动模位置近似引起的位于 340cm^{-1} 带的展宽; 最后一个变化是与共边四面体 $\text{Ge}_2\text{S}_{2+4/2}$ 有关位于 370cm^{-1} 的伴模和位于 430cm^{-1} 带强度的降低, 同时, 伴随着与共边四面体 $\text{Ga}_2\text{S}_{2+4/2}$ 振动有关 $380\sim 400\text{cm}^{-1}$ 区带强度的提高.

为了确定 $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ 系统玻璃内组分间的化学反应, 我们对准二元系统 $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ 和 $\text{GeS}_2\text{-CsCl}$ 的拉曼谱进行了研究. 对准二元系统 $(1-x)\text{GeS}_2-x\text{CsCl}$, 随着 x 的增加, 所得熔融-淬冷产物是黄白分明的, XRD 测试表明无新相形成, 且其拉曼谱和 GeS_2 的拉曼谱相比, 未发生任何变化. 而对准二元系统 $(1-x)\text{Ga}_2\text{S}_3-x\text{CsCl}$, 所得样品的拉曼谱和 Ga_2S_3 的拉曼谱相比则发生了明显的变化, 且所得样品是无色透明的. 另外, Tverjanovich 等^[6]根据相图判断, CsCl 不和 GeS_2 发生化学反应. 因此, 以上结果表明, 在系统 $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ 玻璃中, 仅 Ga_2S_3 和 CsCl 发生了化学反应, 使玻璃中出现了新的微结构单元. 基于 Toullec^[11]等的研究, Ga 易于和 S、Cl 形成混合阴离子基团, 因此结构中出现的新结构单元应是混合四面体 $\text{GaS}_{3/2}\text{Cl}$. 众所周知, $\text{GaS}_{4/2}$ 具有共边的趋势^[7], 因而在所研究准三元系统玻璃中, 当两个新结构 $\text{GaS}_{3/2}\text{Cl}$ 相邻时, 易于以共边的形式相连接. 再则, Ramos^[12]等人的研究结果表明, 在 Ga-La-S-CsCl 系统玻璃中, Cs 在玻璃网络中以 $[\text{CsCl}_n]$ 簇的形式存在. 根据系列 I 样品 $200\sim 290\text{cm}^{-1}$ 区间拉曼谱演变可以判断, 随着 CsCl 含量的增加, 类乙烷结构单元 $\text{S}_3\text{Ga-GaS}_3$ 逐渐为混合阴离子 $\text{GaS}_{3/2}\text{Cl}$ 单元所取代, 到 Ga_2S_3 和 CsCl 的组分为 1:2,

类乙烷结构单元完全为混合阴离子 $\text{GaS}_{3/2}\text{Cl}$ 单元所取代, 拉曼谱上表现为类乙烷结构单元在该波段的特征峰完全消失. 据此可以进一步推测, 在 $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ 玻璃中, Cs 是以 Cl 为最近邻配位的单壳层形式均匀分散于玻璃网络中. 下面会看到上述结构模型可以很好解释两个系列样品的拉曼谱演变.

由 $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-2CsCl}$ 玻璃和二聚物 Ga_2Cl_6 拉曼谱的类似可以判断二者具有类似的结构单元, 由上面的分析可知, $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-2CsCl}$ 玻璃的微结构单元是共边混合四面体 $\text{Ga}_2\text{S}_4\text{Cl}_2$. 由于 S、Cl 原子质量的类似, 上述二结构单元的差别主要在于碱金属阳离子 Cs^+ 的影响. 由上面的分析知, Cs 是以 Cl 为最近邻配位, 由于 Ga-Cl 键相对于 Cs-Cl 键是更共价的, 因此 Cs^+ 离子的引入必然会使共边混合四面体 $\text{Ga}_2\text{S}_4\text{Cl}_2$ 结构单元中 Ga-Cl 键变得更刚更弱而对 Ga-S 键影响不大. 另外, 根据分子振动理论^[13],

$$\nu \propto \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad (1)$$

其中, f 表示与键强有关的力常数; μ 表示约化质量. 因而 Ga-Cl 键的弱化必然会使 $\text{Ga}_2\text{S}_4\text{Cl}_2$ 结构单元中与 Ga-Cl 键对称伸缩振动有关的振动模向低波数方向移动, 而与 Ga-S 键有关的振动模则没有太大的影响. 因此在拉曼谱中, 共边结构单元 $\text{Ga}_2\text{S}_4\text{Cl}_2$ 中外面的 Ga-S 和 Ga-Cl 键的对称伸缩振动模 (ν_1) 表现为 380 和 415cm^{-1} 间较宽的谱带, 而不像二聚物 Ga_2Cl_6 的同一振动模表现为峰心约在 413cm^{-1} 强的尖峰; 而与中间桥 S 键有关的 ν_3 简正振动模位置 (320cm^{-1}) 相对于二聚物 Ga_2Cl_6 同一振动模 (321cm^{-1}) 则基本上没有发生变化. 所研究 $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ 系统玻璃, 当 CsCl 含量较少时, 由于形成的混合四面体 $\text{GaS}_{3/2}\text{Cl}$ 为具有很共顶趋势的 $\text{GeS}_{4/2}$ 四面体所分离, 两个 $\text{GaS}_{3/2}\text{Cl}$ 结构单元接触的机会较少, 因而结构中形成的共边四面体 $\text{Ga}_2\text{S}_4\text{Cl}_2$ 很少. 考虑 Cs^+ 对结构单元 $\text{GaS}_{3/2}\text{Cl}$ 的影响, 必然会使混合阴离子四面体 $\text{GaS}_{3/2}\text{Cl}$ 的对称伸缩振动模 (ν_1) 向低波数方向移动, 两个系列样品 CsCl 含量较少时拉曼谱中该振动模 (约 340cm^{-1}) 随 CsCl 含量的演变证实了引入的 Cs^+ 对结构单元 $\text{GaS}_{3/2}\text{Cl}$ 的 ν_1 模的影响. 当 CsCl 含量较多时, 两个具有很共边趋势的 $\text{GaS}_{3/2}\text{Cl}$ 结构单元相邻的机会大大增加, 因而结构中共边四面体 $\text{Ga}_2\text{S}_4\text{Cl}_2$ 出现的机会必然会大大增加. CsCl 含量高于 0.2 时系列 II 样品拉曼谱中表现为共边四面体 $\text{Ga}_2\text{S}_4\text{Cl}_2$ 振动模特征的 320cm^{-1} (ν_3) 和 400cm^{-1} (ν_1) 振动带逐渐占主导地位以及其它相关振动模的逐渐显现也证实了这个理论分析的正确性.

5 结论

利用室温拉曼散射光谱技术, 系统地对 $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ 准三元玻璃两个系列样品的拉曼谱演变进行了研究. 基于引入的 Cs^+ 对混合阴离子基团 $\text{GaS}_{3/2}\text{Cl}$ 和桥式单元 $\text{Ga}_2\text{S}_4\text{Cl}_2$ 的影响的分析, 解释了 $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-2CsCl}$ 玻璃和二聚物 Ga_2Cl_6 拉曼谱的相似和变化, 并在此基础上阐释了两个系列样品拉曼谱的演变原由. 基于拉曼谱的微结构起源, 可得出以下结论:

1. 根据准二元系统 $\text{GeS}_2\text{-CsCl}$ 和 $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ 的拉曼谱可以推断, 在准三元系统玻璃 $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ 中, 只有 Ga_2S_3 和 CsCl 发生了化学反应, 并导致了新结构单元 $\text{GaS}_{3/2}\text{Cl}$ 的形成.

2. 在所研究准三元系统的成玻区中, 引入的 Cs^+ 离子以 Cl^- 离子为最近邻配位并且仅

形成单壳层结构。

3. 在 CsCl 含量较少时, 新结构单元 $\text{GaS}_{3/2}\text{Cl}$ 主要通过桥 S 进入由 $\text{GeS}_{4/2}$ 共顶四面体形成的玻璃网络中。由于引入的 Cs^+ 离子的影响, 使 $\text{GaS}_{3/2}\text{Cl}$ 的 ν_1 振动模略微向低波数方向扩展。

4. CsCl 含量较多时, 新结构单元 $\text{GaS}_{3/2}\text{Cl}$ 易于通过共边的形式形成桥式结构单元 $\text{Ga}_2\text{S}_4\text{Cl}_2$ 。

参考文献

- [1] Shin Y B, Yang C K, Heo J. *Non-Crystal. Solids*, 2002, **298** (2-3): 153-159.
- [2] Sanghera J S, Shaw L B, Aggarwal I D. *Comptes Rendus Chimie*, 2002, **5** (12): 873-883.
- [3] Schellenschläger V, Lutz H D. *Mater Res Bull*, 2000, **35** (4): 567-574.
- [4] Tveryanovich Yu S, Aleksandrov V V, Murin I V, et al. *J. Non-Crystal. Solids*, 1999, **256-257**: 237-241.
- [5] Ivanova Z G, Vassilev V S, Cernoskova E, et al. *J Phys Chem Solids*, 2003, **64** (1): 107-110.
- [6] Tverjanovich A, Tveryanovich Yu S, Loheider S. *J. Non-Crystal. Solids*, 1996, **202** (1-2): 49-55.
- [7] Beattie I R, Gilson T, Cocking P. *J. Chem. Soc. A*, 1967, 702-704.
- [8] Heo J, Yoon J M, Ryou S Y. *J. Non-Crystal. Solids*, 1998, **238** (1-2): 115-123.
- [9] Boolchand P, Grothaus, Tenhover M, et al. *Phys Rev B*, 1986, **33** (8): 5421-5434.
- [10] Fontana M P, Rosi E, Ivanova Z, et al. *Philos Mag B*, 1987, **56** (4): 507-514.
- [11] Toullec M L, Christensen P S, Lucas J, et al. *Mat. Res. Bull.*, 1987, **22** (11): 1517-1523.
- [12] Ramos A Y, Watanabe N, Alves O L, et al. *J Non-Crystal Solids*, 2002, **304** (1-3): 182-187.
- [13] Kazuo. Nakmoto, translated by Huang Deru etc. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Beijing: Chemistry Industrial Press, 1986. 121.

Microstructural Study On the $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ Glasses

TAO Hai-Zheng, ZHAO Xiu-Jian, YANG Hui, JING Cheng-Bin

(Key Laboratory of Silicate Materials Science and Engineering of Ministry of Education (Wuhan University of Technology), Wuhan 430070, China)

Abstract: Raman spectra of $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ pseudo-ternary glasses at room temperature in the air were probed systematically in the $150\sim 500\text{cm}^{-1}$ region. Based on the evolution of Raman spectra and preparing procedure in pseudo-binary systems $\text{GeS}_2\text{-CsCl}$ and $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$, the sole interaction of Ga_2S_3 and CsCl was identified and the formation of new units $\text{GaS}_{3/2}\text{Cl}$ was verified in $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ glasses. That Cs^+ ions in the form of Cl as the nearest coordination are homogeneously dispersed in the polymeric network was confirmed by the Raman spectra evolution of samples on two serials. Raman spectral evolution of two composition serials can be successfully interpreted by using a localized model considering the effect of Cs^+ ions on the structural units $\text{GaS}_{3/2}\text{Cl}$ and $\text{Ga}_2\text{S}_4\text{Cl}_2$.

Key words $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ glasses; Raman spectroscopy; microstructure