

# СТРУКТУРА И ФОНОННЫЕ СПЕКТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ТИПА $M^{II}A^{IV}B_3^{VI}$

Д.И. Блецкан, Ю.В. Ворошилов, Л.М. Дурдинец, В.Н. Кабаций,  
П.П. Мигалко, В.А. Стефанович

Ужгородский государственный университет, 294000, Ужгород, ул.Волошина, 54

Проанализированы кристаллические структуры соединений  $PbGeS_3$  и  $SnGeS_3$ , содержащих двухвалентные  $Pb^{II}$  и  $Sn^{II}$ . Основным структурным мотивом кристаллических титогерманатов олова и свинца являются бесконечные цепи из тетраэдров  $[GeS_4]$ , сочлененных между собой вершинами. Указанные цепи "сшиваются" цепями  $\psi$ -октаэдров, координирующих атомы свинца (олова).

С учётом кристаллической структуры исследованы колебательные спектры упорядоченной и неупорядоченной фаз тройных соединений  $PbGeS_3$  и  $SnGeS_3$  в области полносимметричного колебания  $A_1$ . Обсуждены факторы, определяющие особенности колебательного спектра. Отмечена роль тетраэдров  $[GeS_4]$  как универсальной структурной единицы в формировании колебательного спектра кристаллических и стеклообразных титогерманатов олова и свинца. На основании подобия колебательных спектров сделан вывод, что стёкла в ряду  $Ge_2S_3-SnGeS_3-PbGeS_3$  являются изоструктурными.

## Введение

В системах  $M^{II}B^{VI}-A^{IV}B_2^{VI}$  существуют одно либо два тройных соединения типа  $M^{II}A^{IV}B_3^{VI}$  и  $M_2^{II}A^{IV}B_4^{VI}$  ( $M^{II} = Sn, Pb$ ), в которых Pb и Sn проявляют валентность 2 [1-3]. Основными структурными элементами этих соединений являются тетраэдры  $[GeX_4]$  ( $X=S, Se$ ). Различие в характере увязки тетраэдров  $[GeX_4]$  предопределяет различие кристаллических структур соединений этих типов и способность их к стеклообразованию. Среди соединений типа  $M^{II}A^{IV}B_3^{VI}$  в кристаллическом и стеклообразном состояниях могут быть получены титогерманаты свинца ( $PbGeS_3$ ) и олова ( $SnGeS_3$ ). В то же время, как следует из диаграммы состояния системы  $PbSe-GeSe_2$ , тройного химического соединения  $PbGeSe_3$  не существует [2], но этот состав легко стеклуется.

Наличие тройных халькогенидных соединений, которые могут быть получены как в кристаллическом, так и в

стеклообразном состояниях, расширяет круг объектов, с помощью которых можно получить информацию о роли ближнего и дальнего порядков в проявлениях электронных свойств неупорядоченных полупроводников. Первоочередной задачей при этом является изучение природы атомной структуры тройных халькогенидных стекол. В этом отношении весьма удобным инструментом для изучения структуры при переходе кристалл-стекло является спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС). Для этого очень важно знать структуру кристаллических фаз  $PbGeS_3$  и  $SnGeS_3$  и на ее основании поэтапно рассмотреть процесс формирования колебательных спектров. Затем на основании сопоставления колебательных спектров упорядоченной (кристаллической) и неупорядоченной (стеклообразной) фаз можно сделать выводы о локальной структуре тройных халькогенидных стекол.

В работе представлены результаты изучения структуры кристаллов  $PbGeS_3$  и

$\text{SnGeS}_3$  рентгеновскими методами и колебательных спектров кристаллических и стеклообразных фаз этого состава.

### Кристаллическая структура соединений $\text{PbGeS}_3$ и $\text{SnGeS}_3$

Синтез соединений  $\text{M}^{\text{II}}\text{A}^{\text{IV}}\text{B}_3^{\text{VI}}$  осуществляли прямым сплавлением элементарных компонент в вакуумированных до  $0.013$  Па кварцевых ампулах с вибрационным перемешиванием. Максимальная температура нагревания составляла  $1200$  К. Сплавы, используемые затем для выращивания кристаллов, охлаждали в режиме выключенной печи. Монокристаллы  $\text{PbGeS}_3$  и  $\text{SnGeS}_3$  выращивали методом направленной кристаллизации из расплава (Бриджмена-Стокбаргера) в вертикальной двухзонной электропечи. Для получения стекол этих составов расплавы закаляли в ледяную воду.

Данные исследования структуры соединений (дифрактометр ДРОН-3,  $\text{CuK}\alpha$  излучение) в пределах ошибок подтверждают результаты [4-5]. Проекция кристаллических структур  $\text{PbGeS}_3$  и  $\text{SnGeS}_3$  представлены на рис.1 и 2. Соединение  $\text{PbGeS}_3$ , содержащее двухвалентный свинец и четырехвалентный германий, кристаллизуется в моноклинной структуре, характер строения которой определяется составом соединения. В моноклинной ячейке фёдоровской группы  $\text{P}2_1/\text{c}$  атомы германия, будучи координированы четырьмя атомами серы, размещаются в тетраэдрах  $[\text{GeS}_4]$ , которые совмещены вершинами в бесконечные цепочки, простирающиеся вдоль оси  $Z$  (рис.1, а). Элементарная ячейка содержит две тетраэдрические цепочки, сдвинутых относительно друг друга на  $1/3$  ячейки по  $X$ . Межатомные расстояния  $\text{Ge-S}$  в тетраэдрах  $2.18 - 2.24 \text{ \AA}$ . Указанные цепи тетраэдров  $[\text{GeS}_4]$ , аналогичные таковым в соединении  $\beta\text{-GeS}_2$ , "сшиваются" цепями  $\Psi$ -октаэдров  $[\text{PbS}_5\text{E}]$ , координирующих атомы свинца. Последние размещены в четырехгранных пирамидах,

дополненных до  $\Psi$ -октаэдра шестой вершиной со стереохимически активной неподеленной электронной парой атома свинца. На рис.1,б указанные  $\Psi$ -октаэдры, сочленены рёбрами в отдельную цепь. Направление простираения таких цепей в структуре параллельно цепям тетраэдров  $[\text{GeS}_4]$ . Межатомные расстояния  $\text{Pb-S}$  в  $\Psi$ -октаэдрах от  $2.74$  до  $3.02 \text{ \AA}$ , где  $2.74 \text{ \AA}$  ближайшая вершина к атому хозяину, противоположная в октаэдре неподеленной электронной паре  $E$ . По причине отсутствия одного из лигандов  $\Psi$ -октаэдры  $[\text{PbS}_5\text{E}]$  достаточно сильно искажены.

Явление влияния стереохимически активных неподеленных электронных пар хорошо известно в химии неполновалентных соединений [6] (с одновалентным таллием  $\text{Tl}_2\text{O}$ ,  $\text{Tl}_3\text{BO}_3$ , двухвалентными германием или оловом  $\text{GeS}$ ,  $\text{CsSnI}_3$ ,  $\text{SnCl}_2$ , трёхвалентными пниктогенами  $\text{As}_2\text{S}_3$  и т.п.). Эти представления лежат в основе теории VSEPR-отталкивания электронных пар валентной оболочки Гиллеспи-Найхоллма [6]. Известны соединения, где один и тот же элемент обладает различной координацией: в  $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$  и  $\text{K}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  германий координирован как тетраэдрически, так и октаэдрически.

Соединение  $\text{PbGeS}_3$  можно уподобить гипотетическому  $\text{Ge}_2\text{S}_3 = \text{Ge(II)Ge(IV)S}_3$ , где  $\text{Ge(II)}$  играет роль свинца в  $\text{PbGeS}_3$ , будучи  $\Psi$ -октаэдрически координированным как в  $\text{GeS}$   $[\text{GeS}_5\text{E}]$ .

Тиогерманат олова  $\text{SnGeS}_3$  также кристаллизуется в моноклинной структуре с пространственной группой  $\text{P}2_1/\text{c}$  и параметрами:  $a = 7.269$ ;  $b = 10.220$ ;  $c = 6.873 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105,45^\circ$  и  $Z = 4$  [5]. Проекция структуры  $\text{SnGeS}_3$  на плоскость  $b\text{csin}\beta$  показана на рис.2. Атомы  $\text{Ge}$  в структуре находятся в тетраэдрической (сера) координации. Тетраэдры  $[\text{GeS}_4]$  связаны между собой вершинами в цепочки. Атомы серы образуют вокруг

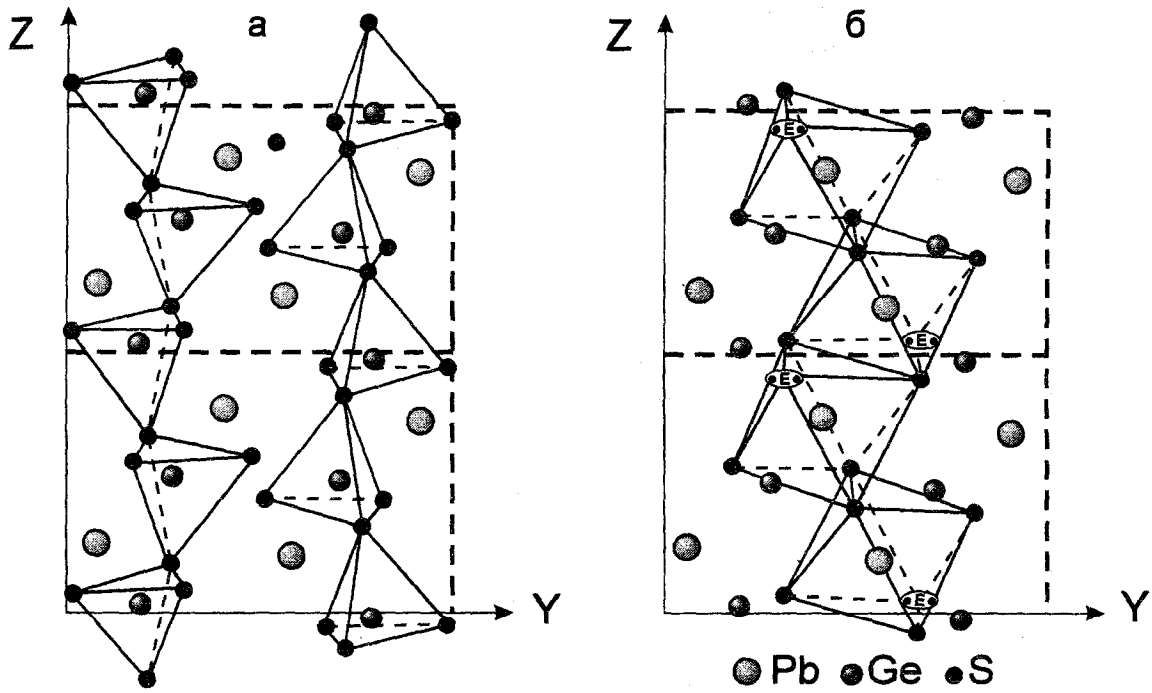


Рис.1. Проекция кристаллической структуры  $\text{PbGeS}_3$  на плоскость  $YZ$ :  
 а - выделены цепочки координационных тетраэдров  $[\text{GeS}_4]$ ;  
 б - выделены цепочки координационных октаэдров  $[\text{PbS}_5\text{E}]$ .

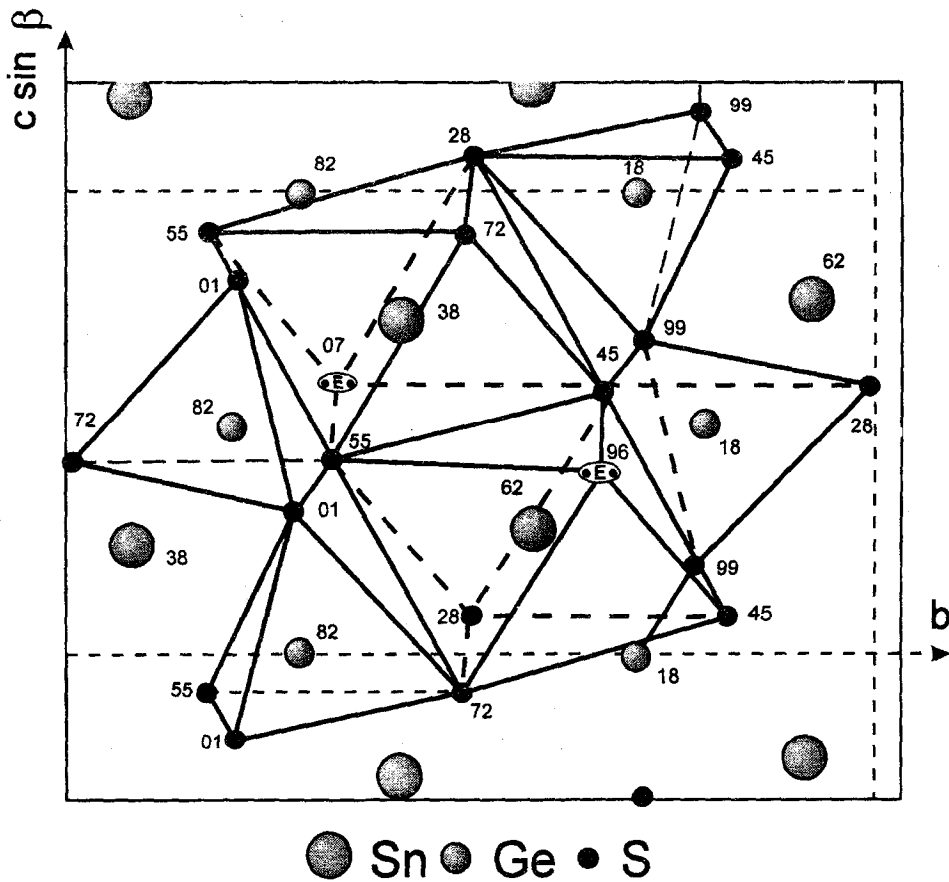


Рис.2. Проекция элементарной ячейки структуры  $\text{SnGeS}_3$  на плоскость  $bc \sin \beta$ . Выделены два координационных  $\psi$ -октаэдра олова  $[\text{SnS}_5\text{E}]$ , сочленённых рёбрами, и четыре координационных тетраэдра  $[\text{GeS}_4]$ , попарно сочленённых вершинами.

атомов Sn тетрагонально пирамидальні координаційні поліедри, які, будучи доповненими неподіленою електронною парою олова, трактується як координаційні  $\psi$ -октаедри  $[\text{SnS}_3\text{E}]$ , як в  $\text{PbGeS}_3$  сочленені ребрами. Атом Sn знаходиться майже в площині основи піраміди. Відстань між атомами Sn і S коливається в межах від 2.63 Å до 2.94 Å. Аналогічно  $\text{PbGeS}_3$ , кристали  $\text{SnGeS}_3$  також можна віднести до ланцюгово-шаруватих.

Сравнение кристаллических структур высокотемпературной фазы  $\beta$ - $\text{GeS}_2$  [7],  $\text{PbGeS}_3$  и  $\text{Pb}_2\text{GeS}_4$  [8] показывает, что, если в дисульфиде германия сочленение тетраэдров  $[\text{GeS}_4]$  происходит попеременно вершинами и ребрами с образованием двух бесконечных зигзагообразных уплощённых цепочек, формирующих двухслойную упаковку, то структура  $\text{PbGeS}_3$  также формируется из тетраэдров  $[\text{GeS}_4]$ , но сочленение их осуществляется вершинами с образованием бесконечных цепочек, в итоге формируется ланцюгово-шарувата структура. С увеличением содержания свинца в составе тройного соединения ( $\text{Pb}_2\text{GeS}_4$ ) тетраэдры  $[\text{GeS}_4]$  вообще не сочленяются между собой, но координация атомов свинца атомами серы возрастает от 5 до 6 и 7, что влечёт за собой рост межатомных расстояний с соответствующим ослаблением силы химической связи. Это в свою очередь отражается на физических и физико-химических свойствах соединений. Так, если  $\text{GeS}_2$  и  $\text{PbGeS}_3$  можно относительно легко получить в стеклообразном состоянии, то получение  $\text{Pb}_2\text{GeS}_4$  в виде стекла очень затруднено из-за отсутствия структурно-химической основы сетки различными способами сочленённых тетраэдров  $[\text{GeS}_4]$ .

#### Фононные спектры и структура стекол

Спектры КРС возбуждали излучением He-Ne лазера и анализировали при помощи спектрометра ДФС-24 со спек-

тральным разрешением  $\Delta\nu=1\text{cm}^{-1}$ . Длиноволновые ИК-спектры пропускания получали на порошках, запрессованных в полиэтилен, с помощью спектрометра FIS-21.

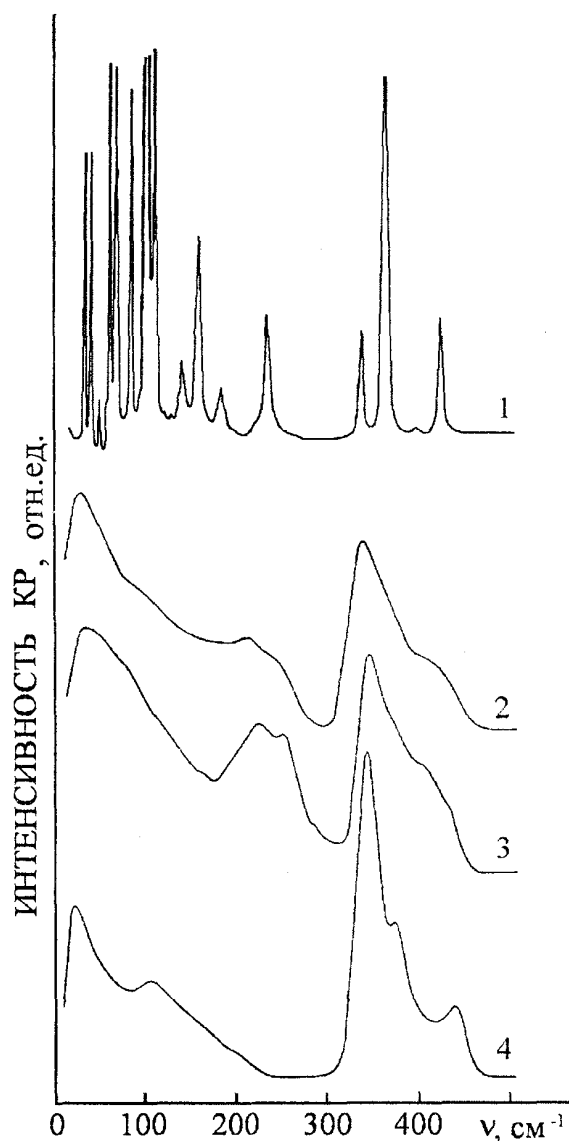


Рис.3. Неполяризованные спектры КРС кристаллического  $\text{PbGeS}_3$  (кривая 1) и стеклообразных фаз  $\text{PbGeS}_3$  (2),  $\text{Ge}_2\text{S}_3$  (3) и  $\text{GeS}_2$  (4).  $T=293\text{ K}$ .

На рис.3 - 5 приведены неполяризованные КР- и ИК-спектры кристаллических и стеклообразных фаз тройных соединений  $\text{M}^{\text{II}}\text{A}^{\text{IV}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ . Из этих рисунков видно, что между спектрами стекла и кристалла  $\text{PbGeS}_3$  и  $\text{SnGeS}_3$  существует явное подобие. Практически все полосы, наблюдаемые в ИК- и КР-спектрах стек-

лообразных фаз имеются и в спектрах соответствующих кристаллов. Вместе с тем наблюдается также ряд заметных различий: 1) колебательные полосы в спектрах стёкол шире, причем некоторые из них смещены по частоте; 2) интенсивность линий в спектрах КРС кристаллов значительно выше, чем в спектрах стекол; 3) в низкочастотной области спектров стекол особенности слабо выражены или их нет совсем, тогда как в спектрах кристаллов в этой области наблюдается большая группа узких интенсивных линий.

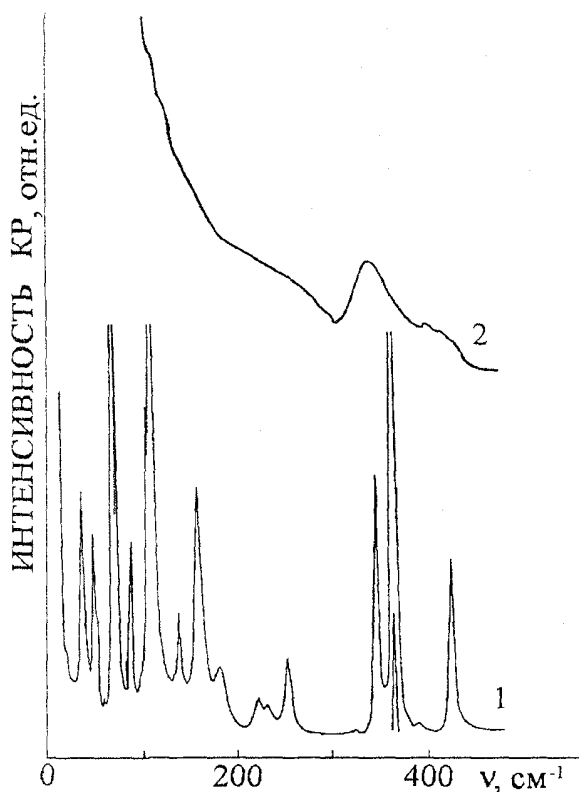


Рис.4. Неполаризованные спектры КРС кристаллического (1) и стеклообразного (2) SnGeS<sub>3</sub>. T=293 К.

Основываясь на результатах параллельного исследования ИК- и КРС-спектров стеклообразных и кристаллических фаз PbGeS<sub>3</sub> и SnGeS<sub>3</sub> можно заключить, что стехиометрические стекла M<sup>II</sup>A<sup>IV</sup>B<sub>3</sub><sup>VI</sup> являются химически упорядоченными, т.е. у них отсутствуют связи одноименных атомов, а состав молекулярных кластеров в стеклах тот же, что и в соответствующих кристаллах.

Проанализируем более подробно колебательные спектры кристаллических и стеклообразных фаз PbGeS<sub>3</sub> и SnGeS<sub>3</sub>. Как отмечалось выше, основными структурными элементами строения этих кристаллов являются тетраэдры [GeS<sub>4</sub>] и ψ-октаэдры [PbS<sub>5</sub>E] (где E-неподеленная электронная пара). По причине отсутствия одного из легандов ψ-октаэдра [PbS<sub>5</sub>E] сильно искажены. Внутримолекулярные колебания не искаженных кристаллическим полем тетраэдрических молекул [GeS<sub>4</sub>] разлагаются по неприводимым представлениям фактор-группы T<sub>d</sub> следующим образом:

$$\Gamma_{\text{вн}} = A_1 + E + 2F_2.$$

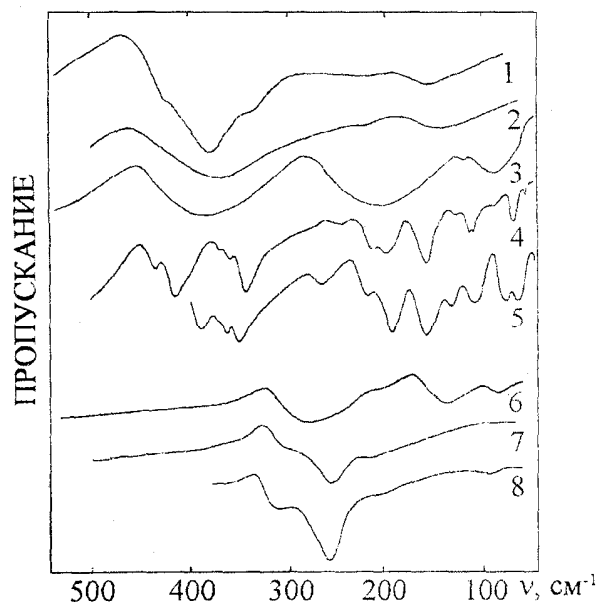


Рис.5. Длинноволновые ИК-спектры пропускания стеклообразных фаз GeS<sub>2</sub> (1), Ge<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (2), PbGeS<sub>3</sub> (3), PbGeSe<sub>3</sub> (6), Ge<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (7), GeSe<sub>2</sub> (8) и кристаллических фаз PbGeS<sub>3</sub> (4) и SnGeS<sub>3</sub> (5). T=293 К.

Представлению A<sub>1</sub> отвечает полносимметричное валентное колебание ν<sub>1</sub> (Ge-S). Из двух трижды вырожденных колебаний симметрии F<sub>2</sub> одно (ν<sub>3</sub>) отвечает за изменение длины связей Ge-S, второе (ν<sub>4</sub>) - за изменение углов S-Ge-S. Дважды вырожденное E представление описывает деформационное колебание тетраэдра с частотой ν<sub>2</sub>. Согласно [9] для "свободной" молекулы [GeS<sub>4</sub>] ν<sub>1</sub> = 386, ν<sub>2</sub> = 170, ν<sub>3</sub> = 417 и ν<sub>4</sub> = 205 см<sup>-1</sup>. Вслед-

ствие деформации анионов  $(\text{GeS}_4)^{4-}$  в статическом кристаллическом поле вырождение колебаний  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  и  $\nu_4$  снимается, а частоты их расщепляются на две ( $\nu_2 \rightarrow \nu_2^1 + \nu_2^2$ ) и три ( $\nu_3 \rightarrow \nu_3^1 + \nu_3^2 + \nu_3^3$ ;  $\nu_4 \rightarrow \nu_4^1 + \nu_4^2 + \nu_4^3$ ) компоненты.

Анализ спектров КРС стекол  $\text{PbGeS}_3$  и  $\text{SnGeS}_3$  показывает, что в области валентных колебаний  $\nu_1$  и  $\nu_3$  изолированного тетраэдра  $[\text{GeS}_4]$  наблюдается по одной сильно поляризованной полосе 340 и 344  $\text{см}^{-1}$  (рис.3 и 4, кривые 2), которые соответствуют интенсивным поляризованным полосам 360 и 364  $\text{см}^{-1}$  в спектрах кристаллов, и относятся к колебанию связи Ge-S. Наблюдаемый незначительный частотный сдвиг полос при переходе кристалл-стекло имеет место и для других веществ. Так, согласно [10] при переходе от кристаллического кремния к аморфному полоса сдвигается от 522 до 480  $\text{см}^{-1}$ .

Таким образом, можно заключить, что характерный структурный элемент кристалла  $\text{PbGeS}_3$  – тетраэдр  $[\text{GeS}_4]$ , также присутствует в стекле аналогичного химического состава.

Полосы 214 и 240  $\text{см}^{-1}$  в спектре КРС стекла  $\text{PbGeS}_3$  мы связываем с колебаниями связей Pb-S в октаэдрах  $[\text{PbSe}_3\text{E}]$ , присутствующих в кристаллической структуре  $\text{PbGeS}_3$ . В пользу такого предположения свидетельствует и КР-спектр стеклообразного  $\text{GeS}_2$  (кривая 4 рис. 3), структура которого формируется исключительно тетраэдрами  $[\text{GeS}_4]$ .

В ИК-спектре стеклообразного  $\text{PbGeS}_3$  (кривая 3 рис.5) наблюдается интенсивная фундаментальная колебательная полоса тетраэдров  $[\text{GeS}_4]$ , сформированная не менее чем тремя модами и занимающая область частот от 280 до 450  $\text{см}^{-1}$ . Эта полоса поглощения с максимумом 380  $\text{см}^{-1}$  совпадает с валентной полосой поглощения тетраэдров в ИК-спектре стеклообразного  $\text{GeS}_2$  (рис.5, кривая 1). Вторая широкая интенсивная полоса поглощения в ИК-спектре стеклообразного  $\text{PbGeS}_3$  занимает спектраль-

ный интервал 130-270  $\text{см}^{-1}$  с максимумом вблизи 200  $\text{см}^{-1}$ , соответствующим двум полосам поглощения 202 и 216  $\text{см}^{-1}$ , наблюдаемым в ИК- спектре кристаллического титогерманата свинца.

Подобие колебательных спектров кристаллических и стеклообразных фаз тройных соединений  $\text{M}^{\text{II}}\text{A}^{\text{IV}}\text{B}_3^{\text{VI}}$  указывает на их структурное подобие. С другой стороны стекла  $\text{Ge}_2\text{S}_3$  и  $\text{Ge}_2\text{Se}_3$  являются аналогами тройных стекол  $\text{PbGeS}_3$  и  $\text{PbGeSe}_3$ , в которых атом Ge замещён атомом Pb, т.е. их можно представить как  $\text{Ge}(\text{II})\text{Ge}(\text{IV})\text{S}_3$ . Это обстоятельство позволяет на основании анализа колебательных спектров стекол  $\text{Ge}_2\text{S}_3$  и  $\text{Ge}_2\text{Se}_3$  в сопоставлении со спектрами  $\text{PbGeS}_3$  и  $\text{PbGeSe}_3$  сделать выводы об их строении. Поскольку кристаллическая фаза  $\text{PbGeS}_3$  не содержит сдвоенных тетраэдров типа  $[\text{Ge}_2\text{S}_6]$ , нет основания предполагать, что структура стекол  $\text{Ge}_2\text{S}_3$  и  $\text{PbGeS}_3$  формируется сдвоенными тетраэдрами  $[\text{Ge}_2\text{S}_6]$ , как это утверждается в [12]. Действительно, в спектрах КРС стеклообразного  $\text{Ge}_2\text{S}_3$  кроме полос, характерных для тетраэдрических структурных единиц  $[\text{GeS}_4]$  стеклообразного  $\text{GeS}_2$  (сравни кривые 3 и 4 на рис.3), появляются две перекрывающиеся полосы в области частот 230 и 255  $\text{см}^{-1}$ , характерные для стеклообразного  $\text{PbGeS}_3$ . Более того, замещение одного атома Ge на более тяжелый атом Pb в  $\text{Ge}_2\text{S}_3$  закономерно смещает эту пару полос в низкочастотную область спектра. Следовательно можно утверждать, что и структура стекол  $\text{Ge}_2\text{S}_3$  и  $\text{Ge}_2\text{Se}_3$  формируется как тетраэдрическими структурными единицами  $[\text{GeS}_4]$ , так и октаэдрическими типа  $[\text{Ge}^{\text{II}}\text{S}_3\text{E}]$ .

### Выводы

Анализ колебательных спектров тройных соединений  $\text{M}^{\text{II}}\text{A}^{\text{IV}}\text{B}_3^{\text{VI}}$  показывает, что при переходе кристалл-стекло ближний порядок в неупорядоченной фазе остается таким же, как и в кристалле. В отличие от кристаллов тройные стекла  $\text{M}^{\text{II}}\text{A}^{\text{IV}}\text{B}_3^{\text{VI}}$  характеризуются мик-

ронеоднородным строением, т.е. у них одновременно присутствуют две группы структурных единиц: тетраэдры  $[\text{GeS}_4]$ ,

сочленённые вершинами в цепочки, и  $\psi$ -октаэдры  $[\text{PbS}_5\text{E}]$ , дающие соответствующий набор полос в ИК и КР спектрах.

1. Elli M., Mugnoli A. Sui solfgermanati di plombo: systema  $\text{PbS-GeS}_2$ . // Atti Academia Nazionale de Lincei. Rendiconti Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali. 1962. V.33. № 5. P.316-319
2. Feltz A., Ludwig W., Senf L., Simon C. Glass formation and properties of chalcogenide systems. XXII. The phase diagram of the system  $\text{PbSe-GeSe}_2$  and of the compound  $\text{Pb}_2\text{GeS}_4$ . // Kristall und Technik. 1980. Bd.15. №8. S.895-901.
3. Feltz A., Ludwig W., Seiss R. Über Glasbildung und Eigenschaften von Chalkogenidsystemen XII. Das Phasendiagramm  $\text{SnS-GeS}_2$ . // Kristall und Technik. 1978. Bd.13. №4. S. 405-408.
4. Ribes M., Olivier-Fourcade J., Philippot E., Mourin M. Structure Cristalline d'un Tiogermanate de plomb a chaines Infinites ( $\text{PbGeS}_3$ ). // Acta. Cryst. B. 1974. V.30. №6. P. 1391-1395.
5. Fenner J., Mootz D. Über Sulfide der vierten Hauptgruppe vom Typ  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{S}_3$  und die kristallstruktur des  $\text{SnGeS}_3$ . // Z. anorg. allg. chem. 1976. Bd.427. S.123-130.
6. Р.Гиллеспи. Геометрия молекул. Мир, М.: Мир. 1975. 278с.
7. Блецкан Д.И., Митровций И.М., Стефанович В.А., Поторий М.В., Ворошилов Ю.В., Сливка В.Ю. Полиморфизм дисульфида германия. // Кристаллография. 1987. Т.32. №2. С.385-393.
8. Susa K., Steinfink N. Ternary silfide compounds  $\text{AB}_2\text{S}_4$ : the crystal structures of  $\text{GePb}_2\text{S}_4$  and  $\text{SnBa}_2\text{S}_4$ . // J. Solid State Chem. 1971. V.3. №1. P.75-82.
9. Rohl S., Schiwy W., Weinstock N., Krebs B. Darstellung, Schwingungsspektren und normalkoordinaten-analyse der ionen  $\text{GeS}_4^{4-}$  und  $\text{SnS}_4^{4-}$ . // Zeitschrift für naturforschung B. 1973. Bd.28. №3. S.565-569.
10. Бродский М.Х. Комбинационное рассеяние света в аморфных полупроводниках. // В кн.: Рассеяние света в твердых телах. Под ред. М.Кардоны. М.: Мир. 1979. С.239-289.
11. Блецкан Д.И., Герасименко В.С., Кабаций В.Н., Сичка М.Ю. Колебательные спектры и локальная структура стекол систем  $\text{GeS}_2\text{-A}_2\text{S}_3$ . // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1992. Т.28. №1. С. 36-41.
12. Фельтц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.:Мир. 1986. 556 с.

# THE STRUCTURE AND PHONON SPECTRA OF CRYSTALLINE AND VITREOUS SEMICONDUCTORS OF $M^{II}A^{IV}B_3^{VI}$ - type

**D.I. Bletskan, Yu.V. Voroshilov, L.M. Durdynets, V.N. Kabatsiy,  
P.P. Myhalko, V.A. Stefanovych**

Uzhgorod state university, 294000, Uzhgorod, 54 Voloshin str.

Crystalline structures of  $PbGeS_3$  and  $SnGeS_3$  with bivalent  $Pb^{II}$  and  $Sn^{II}$  had been analyzed. The basic structural motive of crystalline tin and plumbum thiogermanates are the infinite chains of  $[GeS_4]$  tetrahedra, interconnected by corners. The chains are "laced" by the  $\psi$ -octahedra chains, coordinating the plumbum (tin) atoms.

With the account of the crystalline structure the vibrational spectra of ordered and disordered phases of  $PbGeS_3$  and  $SnGeS_3$  triple compounds in the range of complete symmetric vibration  $A_1$  were studied. The factors that determine the peculiarities of the vibrational spectrum are discussed. The role of  $[GeS_4]$  tetrahedra as a universal structural unit in formation of the vibrational spectrum of crystalline and vitreous thiogermanates of tin and plumbum is stressed. Based on the similiarity of the vibrational spectra the conclusion was made that the glasses in  $Ge_2S_3$ - $SnGeS_3$ - $PbGeS_3$  series are isostructural.