

УДК 546+548.22.24+544.344.015.3+548.736

І. Д. Олексюк – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
Ю. М. Когут – лаборант кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
А. О. Федорчук – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної і органічної хімії Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького;
Л. В. Пискач – кандидат хімічних наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
Г. П. Горгут – кандидат хімічних наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
О. В. Парасюк – кандидат хімічних наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки

Система $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ та кристалічна структура Ag_2GeS_3

Роботу виконано на кафедрі загальної та неорганічної хімії ВНУ ім. Лесі Українки

Використовуючи результати диференційно-термічного та рентгенофазового аналізів, побудовано діаграму стану системи $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$. Підтверджено існування трьох сполук: Ag_8GeS_6 , $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ та Ag_2GeS_3 . Сполуки Ag_8GeS_6 та Ag_2GeS_3 плавляться конгруентно при 1221 К та 922 К відповідно і є диморфними. Для $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ встановлено інконгруентний тип утворення при 1015 К. Рентгеновським методом порошку уточнено кристалічну структуру Ag_2GeS_3 (ПГ $Cmc2_1$, $a = 1,17895(9)$ нм, $b = 0,70751(5)$ нм, $c = 0,63420(5)$ нм, $R_I = 0,0702$).

Ключові слова: діаграма стану, кристалічна структура, халькогеніди.

Олексюк І. Д., Когут Ю. М., Федорчук А. О., Пискач Л. В., Горгут Г. П., Парасюк О. В. Система $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ и кристаллическая структура Ag_2GeS_3 . Диаграмма фазовых равновесий системы $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ была построена, используя результаты дифференциально-термического и рентгенофазового анализа. Подтверждено существование трёх соединений: Ag_8GeS_6 , $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ и Ag_2GeS_3 . Соединения Ag_8GeS_6 и Ag_2GeS_3 плавятся конгруэнтно при 1221 К и 922 К соответственно и являются диморфными. Для $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ характерен инконгруэнтный тип образования при 1015 К. Рентгеновским методом порошка уточнена кристаллическая структура Ag_2GeS_3 (ПГ $Cmc2_1$, $a = 1,17895(9)$ нм, $b = 0,70751(5)$ нм, $c = 0,63420(5)$ нм, $R_I = 0,0702$).

Ключевые слова: диаграмма фазовых равновесий, кристаллическая структура, халькогениды.

Oleksyuk I. D., Kogut Y. M., Fedorchuk A. O., Piskach L. V., Gorgut G. P., Parasyuk O. V. The $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ System and the Crystal Structure of Ag_2GeS_3 . Phase equilibria diagram of the $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ system was investigated using the results of differential thermal analysis and X-ray diffraction. The existence of three compounds, Ag_8GeS_6 , $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ and Ag_2GeS_3 , was confirmed. Ag_8GeS_6 and Ag_2GeS_3 melt congruently at 1221 K and 922 K, respectively; these compounds are dimorphous. $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ is characterized by the incongruent type of formation at 1015 K. The crystal structure of Ag_2GeS_3 was refined using X-ray powder method (space group $Cmc2_1$, $a = 1,17895(9)$ nm, $b = 0,70751(5)$ nm, $c = 0,63420(5)$ nm, $R_I = 0,0702$).

Key words: phase diagram, crystal structure, chalcogenides.

Постановка наукової проблеми та її значення. В останні роки зростає кількість робіт, присвячених дослідженню склоподібних сплавів на основі германію дисульфідів та диселенідів [1; 2], що пов'язано з можливістю застосування цих матеріалів у різноманітних галузях напівпровідникової електроніки. Наприклад, одночасна модифікація GeX_2 халькогенідами галію та РЗМ приводить до появи у склі значної люмінесценції і робить його перспективним для застосування в лазерній техніці [3–6]. Натомість внесення речовин, які містять атоми одного чи декількох елементів із високою іонною провідністю, впливає на її появу у склі [7; 8]. До таких речовин, зокрема, належать халькогеніди

срібла. Область існування селеновмісних склоподібних сплавів у системі $\text{GeSe}_2\text{-Ag}_2\text{Se}$ (при порядку швидкостей загартування 200 К/с) є незначною і локалізована поблизу складу евтектичної точки між GeSe_2 і Ag_8GeSe_6 [9]. Значно більшою вона є у відповідній сульфуровмісній системі та існує в інтервалі 45–100 мол. % GeS_2 [10]. Одержання однорідних і нерозтрісканих склоподібних сплавів шляхом загартування відповідного розплаву вимагає детального знання діаграми стану.

Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми. Система $\text{Ag}_2\text{S-GeS}_2$ та кристалічна структура сполук, що в ній утворюються, досліджувалися неодноразово [11–21]. Так, у роботі [11], досліджуючи систему $\text{Ag}_2\text{S-GeS}_2$ в інтервалі 0–50 мол. % GeS_2 , виявили три тернарні сульфіді германію та срібла: Ag_8GeS_6 , $\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{S}_7$, $\text{Ag}_8\text{Ge}_3\text{S}_{10}$, із яких перших два плавляться конгруентно при 1223 та 958 К відповідно. Синтетичний аргіродіт (Ag_8GeS_6) має поліморфне перетворення при 1093 К. У роботі [12] установили, що він кристалізується в кубічній структурі з досить значною коміркою ($a = 2,119$ нм). О. Горохов [13] підтвердив наявність сполуки Ag_8GeS_6 із температурою конгруентного плавлення 1228 К та температурою фазового переходу 496 К. Структура високотемпературної модифікації (ВМ) ним визначена також як кубічна, проте з удвічі меншою коміркою ($a = 1,070$ нм). Розшифрована в роботі [14] методом монокристала низькотемпературна модифікація (НМ) є ромбічною (ПГ) $\text{Pna}2_1$, $a = 1,5149$ нм, $b = 0,7476$ нм, $c = 1,0589$ нм. Вивчаючи ізотермічний переріз системи Ag-Ge-S при 873 К, також виявлено лише одну сполуку Ag_8GeS_6 [15]. Дещо пізніше [16] при дослідженні системи $\text{Ag}_2\text{S-GeS}_2\text{-AgI}$, окрім Ag_8GeS_6 , виявили існування ще однієї сполуки Ag_2GeS_3 , яка кристалізується в ромбічній структурі (ПГ $\text{Cmc}2_1$, $a = 1,1791$ нм, $b = 0,7079$ нм, $c = 0,6344$ нм). Існування сполуки Ag_2GeS_3 та її структуру було згодом підтверджено автором [17], який, до того ж, знайшов ще один потрійний сульфід складу $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ та встановив, що він кристалізується в моноклінній структурі з можливими просторовими групами Cc чи $C2/c$ із параметрами елементарної комірки $a = 2,6206$ нм, $b = 0,6481$ нм, $c = 2,5043$ нм, $b = 109,57^\circ$. Проте дещо пізніше, у роботах [18; 19], які присвячені дослідженню фазових рівноваг у потрійній системі Ag-Ge-S , підтверджено утворення лише двох сполук: Ag_8GeS_6 , що плавиться конгруентно при 1213 К і має поліморфне перетворення при 473 К, та Ag_2GeS_3 , яка утворюється твердофазно при 593 К. У більш пізній роботі [20] подано фазову діаграму $\text{Ag}_2\text{S-GeS}_2$, яка містить лише одну сполуку Ag_8GeS_6 ($T_{\text{пл}} = 1223$ К, $T_{\text{фп}} = 488$ К). Згідно з даними Кохана [21], система все ж містить три сполуки: Ag_8GeS_6 (ПГ $\text{Pna}2_1$, $a = 1,5137$ нм, $b = 0,7483$ нм, $c = 1,0590$ нм), Ag_4GeS_4 (триклінна сингонія, $a = 0,9072$ нм, $b = 1,412$ нм, $c = 0,3346$ нм, $\alpha = 95,90^\circ$, $\beta = 92,63^\circ$, $\gamma = 74,96^\circ$) та Ag_2GeS_3 (ПГ $\text{Cmc}2_1$, $a = 1,179$ нм, $b = 0,7064$ нм, $c = 0,6338$ нм). Ag_2GeS_3 і Ag_8GeS_6 плавляться конгруентно при 921 К і 1223 К та є диморфними з температурами фазових перетворень 579 К і 500 К відповідно. Ag_4GeS_4 утворюється за перитектичною реакцією $\text{L} + \text{Ag}_8\text{GeS}_6 \Leftrightarrow \text{Ag}_4\text{GeS}_4$ при 1013 К. Недавно нами [22] підтверджено склад сполуки $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$. Методом монокристала встановлено, що вона кристалізується в моноклінній структурі (ПГ Cc , $a = 2,6244(4)$ нм, $b = 0,65020(5)$ нм, $c = 2,5083(4)$ нм, $b = 109,910(1)^\circ$, власний структурний тип), що добре узгоджується з даними [17]. Відзначимо, що наявність трьох фаз (Ag_8GeS_6 , $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, Ag_2GeS_3) підтверджено і при вивченні більш складних систем – $\text{Ag}_2\text{S-ZnS-GeS}_2$ [23], $\text{Ag}_2\text{S-CdS-GeS}_2$ [24], $\text{Ag}_2\text{S-HgS-GeS}_2$ [25], де система $\text{Ag}_2\text{S-GeS}_2$ є однією з обмежуючих, а також системи Ag-Ge-S у частині $\text{Ag-Ge-GeS}_2\text{-Ag}_8\text{GeS}_6\text{-Ag}$ [26].

Мета і завдання – це уточнення діаграми фазових рівноваг системи $\text{Ag}_2\text{S-GeS}_2$, положення області склоутворення в ній, кристалічної структури Ag_2GeS_3 та встановлення взаємозв'язку між сполуками цієї системи.

Матеріали та методи. Діаграму стану системи $\text{Ag}_2\text{S-GeS}_2$ побудовано за результатами дослідження 18 сплавів. Сплави масою 2 г синтезували з високочистих елементів (вміст основного компонента не менше 99,99 ваг. %) у вакуумованих кварцових контейнерах. Синтез сплавів відбувався в декілька етапів. На першому ампули із шихтою нагрівалися в полум'ї киснево-газового пальника до повного зв'язування елементарної сірки. Далі контейнери розміщувалися в печах шахтного типу і нагрівалися до максимальних температур 940–1270 К (підбиралися із літературних даних про діаграму стану). Швидкість нагрівання становила 50 К/год. Охолодження здійснювалося з декількома витримками. Зі швидкістю 10 К/год сплави охолоджували до 670 К. При цій температурі проводився відпал тривалістю 800 год. Після цього сплави охолоджували до 420 К із такою ж швидкістю. Подальше охолодження до кімнатної температури відбувалося в режимі виключеної печі.

Для синтезу стекел використовували попередньо виготовлені сплави, які перевантажували в ампули спеціальної конструкції з тонкостінного (0,8 мм) кварцу, вакуумували і нагрівали (швидкість нагрівання 50 К/год) у печі шахтного типу до 1270 К. Для гомогенізації розплаву проводилася витримка протягом 10 год. Далі здійснювали їх загартування в насичений водний розчин натрій хлориду.

Одержані сплави вивчалися диференційно-термічним аналізом (дериватограф системи Paulik–Paulik–Erdey, Pt/Pt-Rh термопара) та рентгенівським методом порошку на дифрактометрі ДРОН 4-13 із використанням $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання. Розрахунок кристалічної структури Ag_2GeS_3 проведений із використанням пакету програм CSD [27].

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Побудована діаграма стану системи $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ (рис. 1) є найбільш подібною до одержаної в роботі [21], хоча є незначні відмінності в координатах нонваріантних точок. У системі утворюються три тернарні сполуки Ag_8GeS_6 , $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ та Ag_2GeS_3 . Дифрактограми сплавів, що відповідають сполукам, наведено на рис. 2. Сполука Ag_8GeS_6 плавиться конгруентно при 1221 К і є диморфною з температурою фазового перетворення 503 К. Із Ag_2S вона формує евтектику з координатами нонваріантної точки 7 мол. % GeS_2 та 1078 К. $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ є інконгруентною й утворюється відповідно до перитектичної реакції $L + \alpha\text{-Ag}_8\text{GeS}_6 \rightleftharpoons \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, яка проходить при 1015 К. Ag_2GeS_3 утворюється конгруентно при 922 К і має поліморфне перетворення при 579 К. Горизонталі при 912 К і 905 К відповідають евтектикам, що формує Ag_2GeS_3 із $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ та GeS_2 . Координати інваріантних точок – 47 та 68 мол. % GeS_2 відповідно. Методом порошку для Ag_2GeS_3 уточнено кристалічну структуру (див. нижче), дані якої узгоджуються з результатами попередніх робіт [16; 17]. Ми підтверджуємо висновки Кохана [21], який наголошує на деяких особливостях синтезу Ag_2GeS_3 . Зокрема, важливою є максимальна температура одержання сполуки, яка не повинна перевищувати 950 К. В іншому випадку відбувається її частковий розклад із утворенням дисульфиду германію та $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$. Очевидно, саме це було причиною того, що в деяких вищезазначених роботах не було отримано Ag_2GeS_3 .

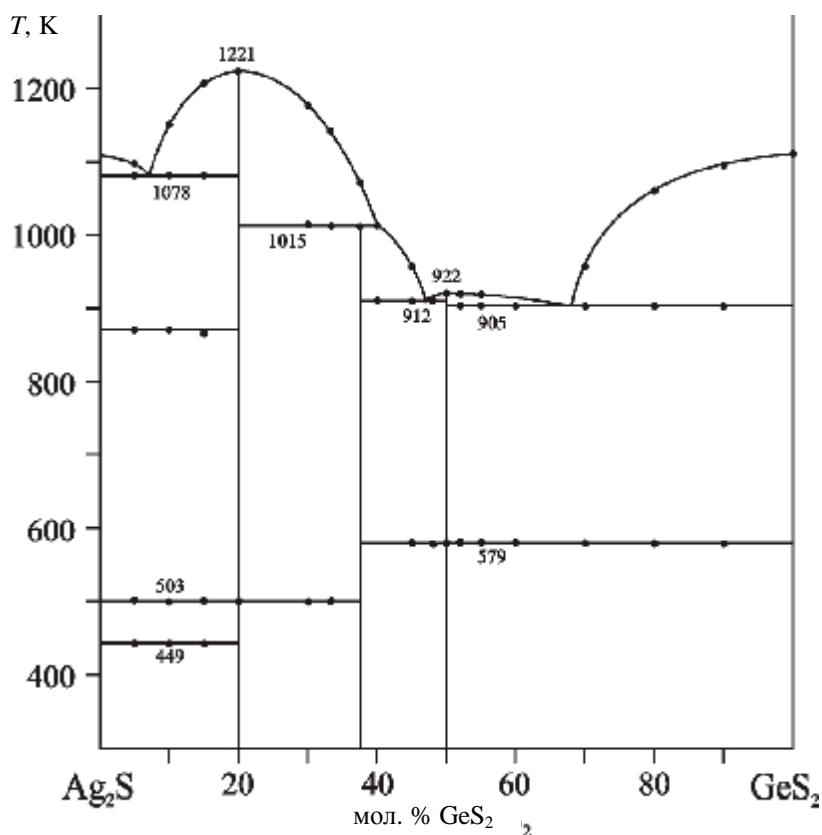


Рис. 1. Діаграма фазових рівноваг системи $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$

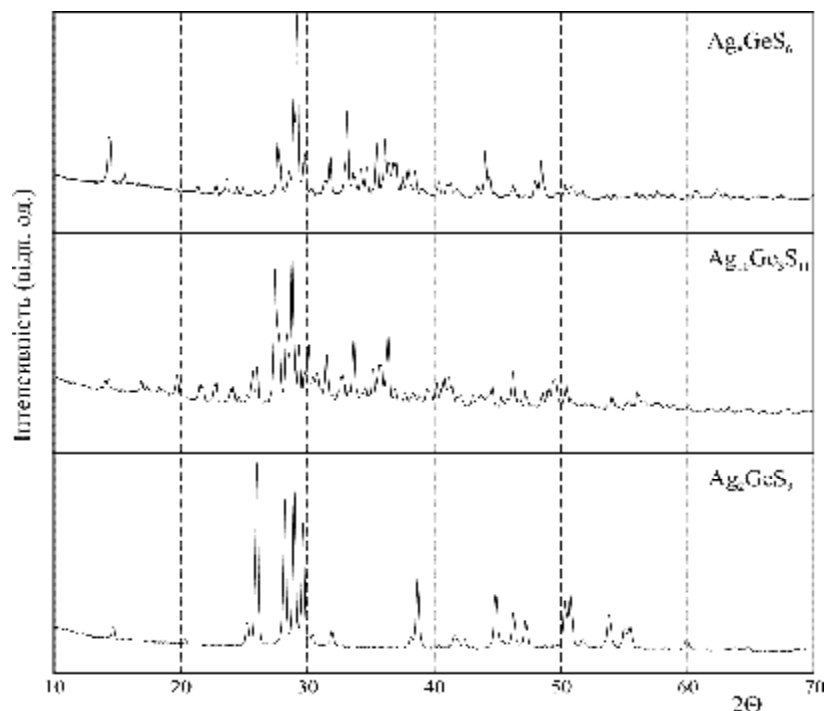


Рис. 2. Дифрактограми тернарних сполук системи Ag_2S-GeS_2

Шляхом загартування розплавів від 1270 К установлено протяжність області склоутворення в системі Ag_2S-GeS_2 (рис. 3). Одержані результати свідчать, що у склоподібному стані одержують сплави інтервалу 48–100 мол. % GeS_2 , що добре корелює з результатами роботи [10]. На більшості дифрактограм утворюється декілька “гало”, що характерно для склоподібних сплавів і свідчить про відсутність кристалічних включень у матриці скла. Положення й інтенсивність цих максимумів закономірно змінюється зі зменшенням вмісту дисульфиду германію. Натомість, зразки із вмістом 45 та 43 мол. % GeS_2 містять чіткі дифракційні відбиття, що вказує на присутність закристалізованих фаз.

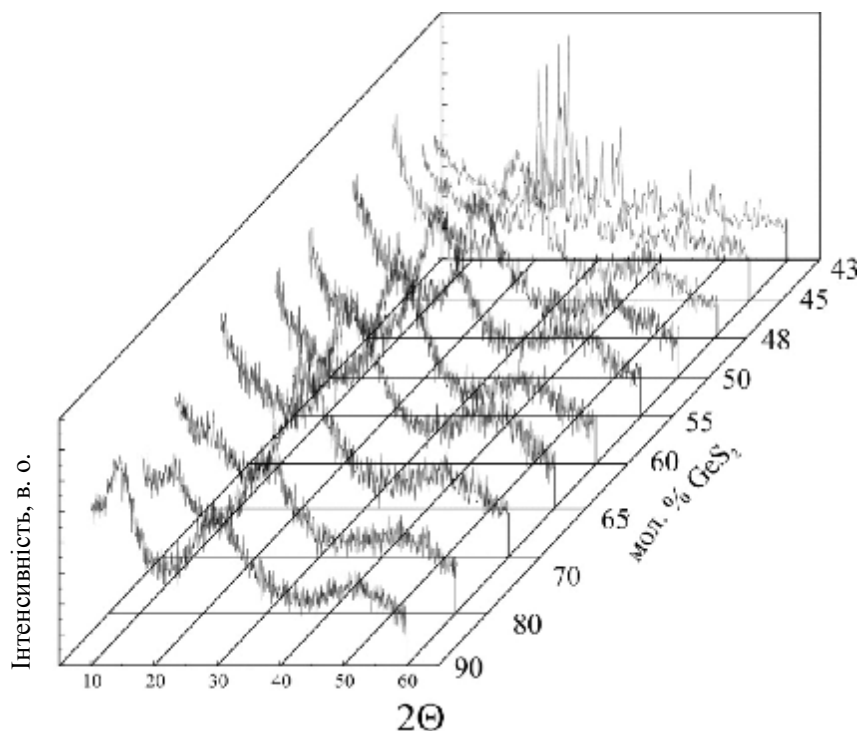


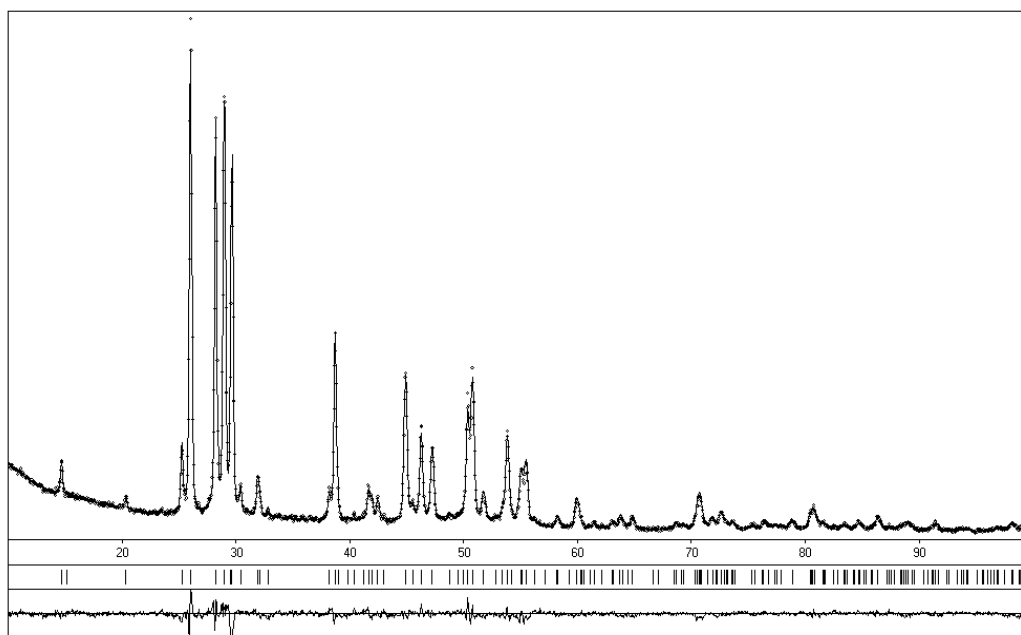
Рис. 3. Дифрактограми сплавів системи Ag_2S-GeS_2 , загартованих від 1270 К

Уточнення кристалічної структури Ag_2GeS_3 проводилося методом порошку з використанням масиву експериментальних інтенсивностей дифракційних відбиттів у інтервалі кутів $2\Theta = 10\text{--}100^\circ$ із кроком сканування $0,05^\circ$ та часом експозиції 20 с у кожній точці. Умови рентгенівського експерименту та кристалографічні параметри структури наведено в табл. 1. Для уточнення структури сполуки Ag_2GeS_3 використовувалися дані, подані в роботі [16]. Уточнення профільних і структурних параметрів моделі привело до задовільних значень факторів достовірності $R_I = 0,0702$ та $R_P = 0,1096$. Розрахований дифракційний спектр добре узгоджується з експериментальним (рис. 4). Координати та теплові параметри атомів подано в табл. 2, а міжатомні віддалі та координаційні числа атомів – у табл. 3.

Таблиця 1

Результати уточнення кристалічної структури Ag_2GeS_3

Сполука	Ag_2GeS_3
К-сть формульних одиниць	4
Просторова група	$Cmc2_1$
Символ Пірсона	$oC24$
a (нм)	11,7895(9)
b (нм)	7,0751(5)
c (нм)	6,3420(5)
Об'єм комірки (нм ³)	0,5290(1)
К-сть атомів у комірці	24
Розрахована густина (г/см ³)	4,828(1)
R_I, R_P	0,0702 та 0,1096
Вісь текстури та параметр	[001] та 0,9090

Рис. 4. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми Ag_2GeS_3

Таблиця 2

Координати атомів та ізотропні температурні параметри у структурі сполуки Ag_2GeS_3

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{iso} \cdot 10^2, \text{нм}^2$
Ag	8(b)	0,1580(2)	0,8683(2)	-0,0227(8)	1,13(3)
Ge	4(a)	0	0,3465(5)	-0,0485(7)	0,64(10)
S1	8(b)	0,1523(7)	0,7934(6)	0,3644(8)	0,89(14)
S2	4(a)	0	0,3513(12)	0,3091(11)	0,8(2)

Міжатомні віддалі (d) та координаційні числа атомів (КЧ) у структурі сполуки Ag_2GeS_3

Атом		d (нм)	КЧ	Атом		d (нм)	КЧ
Ag	-S1	0,2499(5)	4	S1	-Ge	0,2124(8)	4
	-S1	0,2512(7)			-Ag	0,2499(5)	
	-S1	0,2611(8)			-Ag	0,2512(7)	
	-S2	0,2650(6)			-Ag	0,2611(8)	
Ge	-2S1	0,2124(8)	4	S2	-Ge	0,2270(9)	4
	-S2	0,2270(9)			-Ge	0,2321(9)	
	-S2	0,2321(9)			-2Ag	0,2650(6)	

У структурі сполуки Ag_2GeS_3 атоми катіонів (Ag та Ge) оточені лише атомами сульфуру, утворюючи дещо деформовані тетраедри. Атоми сульфуру займають восьми- (S1) та чотирикратну (S2) кристалографічні позиції (табл. 3) і також мають тетраедричне оточення, яке сформоване з атомів аргентуму й германію. Оскільки розміри катіонів є суттєво відмінними [27], то аніон-центровані тетраедри є більш деформованими порівняно з катіон-центрованими. У структурі можна виділити ізольовані ланцюги з тетраедрів $[\text{GeS}_4]$, що розміщені вздовж осі c (рис. 5), в яких з'єднання тетраедрів відбувається вершинами через спільний атом сульфуру. Кожен наступний тетраедр є повернутий до попереднього на 180° .

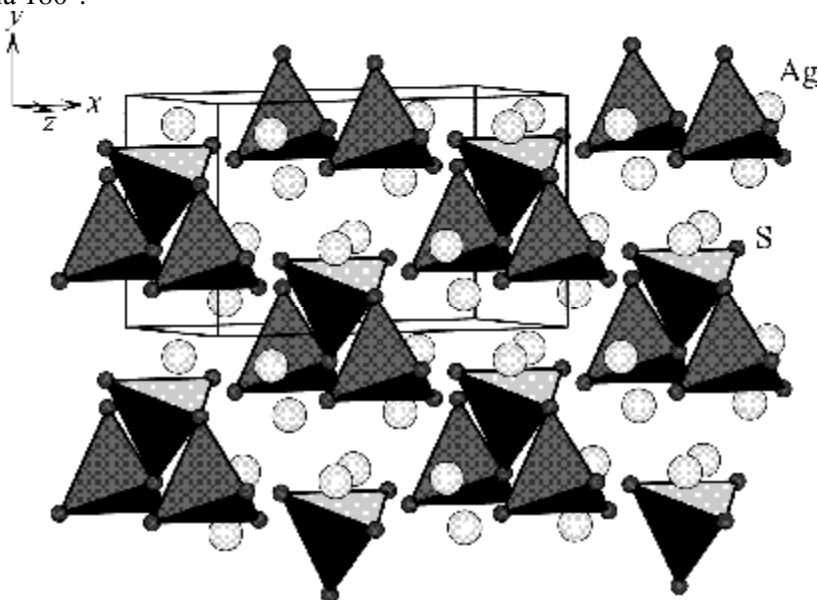


Рис. 5. Укладка германій-центрованих тетраедрів у структурі Ag_2GeS_3

Висновки. Порівняння кристалічних структур НМ- Ag_8GeS_6 , $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, Ag_2GeS_3 та GeS_2 показує, що в усіх структурах існує тетраедрично координоване оточення атомів германію, але вони суттєво відрізняються взаємним розміщенням цих тетраедрів (рис. 6). У структурі НМ- Ag_8GeS_6 тетраедри $[\text{GeS}_4]$ є ізольовані і розміщені впорядковано один відносно одного; у структурі Ag_2GeS_3 вони з'єднані вершинами з утворенням безкінечних зигзагоподібних ланцюгів, що простягаються вздовж осі z . У структурі $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ відповідні тетраедри двох сортів – ізольовані та пари – з'єднані вершинами. Тобто структура цієї сполуки є перехідною між вищерозглянутими. Якщо прослідкувати далі генеалогію розташування тетраедрів $[\text{GeS}_4]$ (по перерізу $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$), то в граничному випадку (ВМ- GeS_2 , ПГ $P2_1/c$, $a = 0,6720$, $b = 1,6101$, $c = 1,1436$ нм, $\beta = 90,88^\circ$ [28], НМ- GeS_2 , ПГ Pc , $a = 0,6875$, $b = 2,255$, $c = 0,6809$ нм, $\beta = 120,45^\circ$ [29]) з'єднання тетраедрів відбувається і вершинами, і ребрами, формуючи ланцюгово-шарувату структуру. Така укладка має суттєвий вплив на фізичні та фізико-хімічні властивості сполук системи. Якщо GeS_2 і Ag_2GeS_3 можна одержати у склоподібному стані, то одержання Ag_8GeS_6 і $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ в аморфному стані значно утруднене, однією з причин є відсутність структурно-хімічної основи у вигляді сітки різним чином з'єднаних тетраедрів $[\text{GeS}_4]$. Натомість, розчленування структурної сітки при збільшенні вмісту срібла сприяє значному зростанню іонної провідності, як це є у випадку Ag_8GeS_6 [30]. Ag_8GeS_6 при кімнатній температурі має змішану іонно-

електронну провідність і переходить у суперіонний стан лише при переході у високотемпературну модифікацію, що характерно для більшості сполук родини аргіродитів [21]. Наявність значної кількості дефектних позицій і значною мірою розшита структурна сітка створюють сприятливі умови для міграції іонів і можуть бути причиною високої іонної провідності по Ag^+ -іонах у сполуці $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ уже при кімнатній температурі.

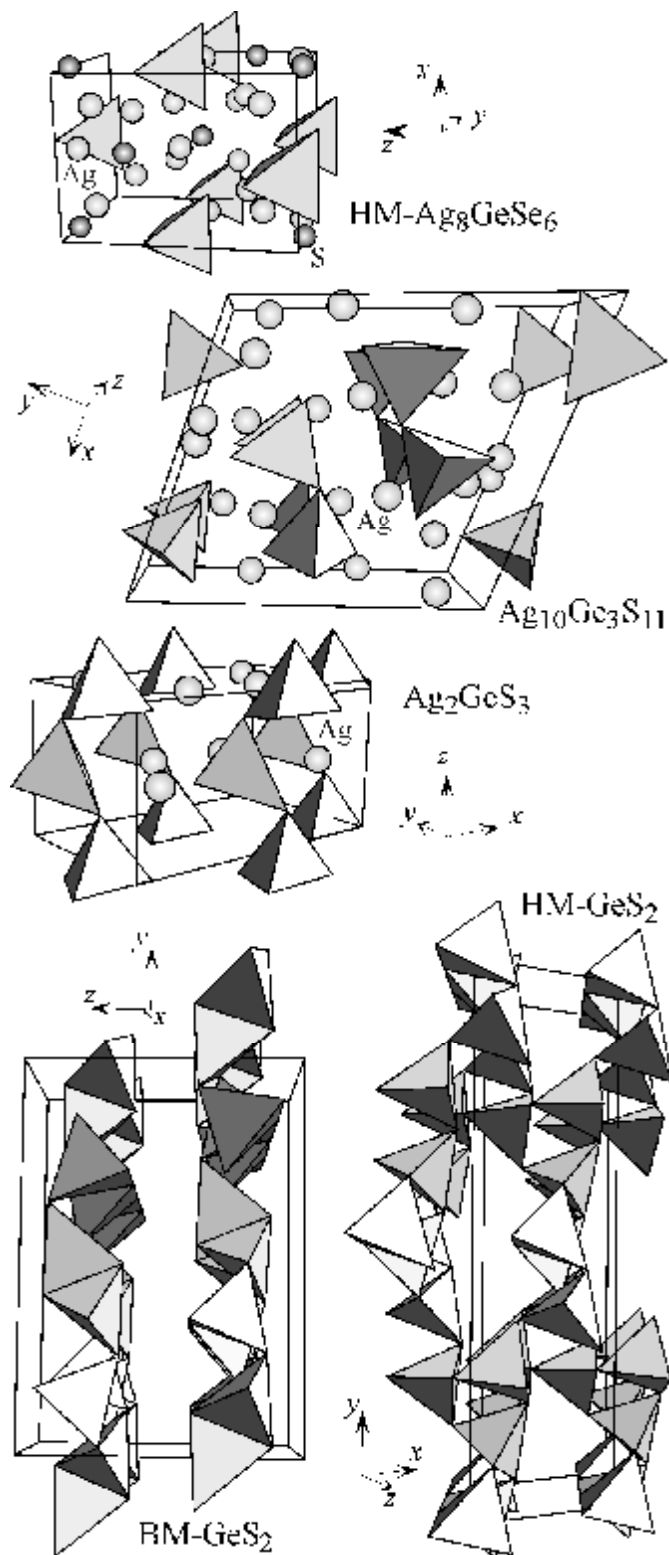


Рис. 6. Укладка германій-центрованих тетраедрів у структурі сполук HM- Ag_8GeSe_6 , $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, Ag_2GeS_3 , BM- GeS_2 та HM- GeS_2

Література

1. Nakanishi T. Temperature dependence of the photoinduced fatigue-recovery phenomena of photoluminescence under prolonged irradiation in GeS₂ chalcogenide glass / T. Nakanishi, Y. Tomii, K. Hachiya // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2008. – Vol. 354, № 15–16. – P. 1627–1632.
2. Salmon Philip S. Structure of liquids and glasses in the Ge–Se binary system / Philip S. Salmon // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2008. – Vol. 353, № 32–40. – P. 2959–2974.
3. Ivanova Z. G. On the optical absorption and photoluminescence of Er-doped Ge–S–Ga glasses / Z. G. Ivanova, Z. Aneva, K. Koughia et al. // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2008. – Vol. 353, № 13–15. – P. 1330–1332.
4. Ivanova Z. G. Influence of temperature on the photoluminescence efficiency of chalcogenide GeS₂–Ga₂S₃–Er₂S₃ glasses / Ivanova Z. G., Ganesan R., Aneva Z., Gopal E.S.R. // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2005. – Vol. 22, № 2. – P. 152–155.
5. Ivanova Z. G. Features in the photoluminescence line-shape of heavily Er-doped Ge–S–Ga glasses / Z. G. Ivanova, E. Cernosekova, Z. Cernosek, M. Vlcek // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2009. – Vol. 355, № 37–42. – P. 1873–1876.
6. Němec P. Compositional dependence of spectroscopic parameters of Dy³⁺ ions in Ge–Ga–Se glasses / P. Němec, M. Frumar // *Mater. Let.* – 2008. – Vol. 62, № 17–18. – P. 2799–2801.
7. Fasquelle D. Electrical characterizations of silver chalcogenide glasses / D. Fasquelle, J.-C. Carru, C. Renard // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2007. – Vol. 353, № 11–12. – P. 1120–1125.
8. Robinel E. Silver sulfide based glasses (I). Glass forming regions, structure and ionic conduction of glasses in GeS₂–Ag₂S and GeS₂–Ag₂S–AgI systems / E. Robinel, B. Carette, M. Ribes // *J. Non-Cryst. Sol.* – 1983. – Vol. 57, № 1. – P. 49–58.
9. Olekseyuk I. D. Glass-formation in the Ag₂Se–Zn(Cd, Hg)Se–GeSe₂ systems / I. D. Olekseyuk, Yu. M. Kogut, O. V. Parasyuk et al. // *Chem. Met. Alloys.* – 2009 (in press).
10. Kamitsos E. I. Structure and Optical Conductivity of Silver Thiogermanate Glasses / E. I. Kamitsos, J. A. Kapoutsis, G. D. Chryssikos et al. // *J. Sol. State Chem.* – 1994. – Vol. 112, № 2. – P. 255–261.
11. Cambi L. Sui solfogeramanati: argirodite sintetica / L. Cambi, M. Elli // *Atti. Accad. naz. Linzei-Rend. Cl. Sci. fis., mat. e natur.* – 1961. – Vol. 30, № 1. – P. 11–15.
12. Hahn H. Uber einide ternare chalkogenide vom Argyrodit-Typ / H. Hahn, H. Schulze, I. Sechser // *Naturwis.* – 1965. – Vol. 52, № 15. – S. 451.
13. Gorochov O. Les composes Ag₈MX₆ (M = Si, Ge, Sn et X = S, Se, Te) / O. Gorochov // *Bull. Soc. chim. France.* – 1968. – № 6. – P. 2263–2275.
14. Eulenberger G. Die Kristallstruktur der Tieftemperaturmodifikation von Ag₈GeS₆ / G. Eulenberger // *Monatsh. Chem.* – 1977. – Bd. 108. – S. 901–913.
15. Moh G. H. Experimental and Descriptive Ore Mineralogy. The Ag–Sn–S system. The Ag–Ge–S system / G. H. Moh // *N. Jb. Miner. Abh.* – 1976. – Bd. 128, № 2. – S. 146–152.
16. Nagel A. Verbindungsbildung im System Ag₂S–GeS₂–AgJ / A. Nagel, K.-J. Range // *Z. Naturforsch. B.* – 1978. – Vol. 33. – S. 1461–1464.
17. Moh G. Ore syntheses, phase equilibria studies and applications / G. Moh // *N. Jb. Miner. Abh.* – 1980. – Vol. 139. – P. 113–154.
18. Салаева З. Ю. Тройная система Ag₂S–GeS₂–S / З. Ю. Салаева, А. А. Мовсум-заде, А. И. Багиров, А. С. Скоропанов // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* – 1988. – Т. 33, № 5. – С. 1262–1267.
19. Мовсум-заде А. А. Тройная система Ag–Ge–S / А. А. Мовсум-заде, З. Ю. Салаева, М. Р. Аллазов // *Журн. неорган. химии.* – 1989. – Т. 34, № 9. – С. 2324–2330.
20. Chbani N. Ternaire argent-germanium-sulfure. Quasibinaire disulfure de germanium – sulfure d'argent. Conductivite electrique du verre le plus riche en argent / N. Chbani, X. Cai, A. M. Loireau-Lozac'h, M. Guittard // *Mater. Res. Bul.* – 1992. – Vol. 27, № 11. – P. 1355–1361.
21. Кохан О. П. Взаємодія у системах Ag₂X–B^{IV}X₂ (B^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se) і властивості сполук : автореф. дис. ... канд. хім. наук : 02.00.01 / Ужгород. держ. ун-т. – Ужгород, 1996. – 21 с.
22. Жбанков О. Кристалічні структури сполук Ag₂Si₃, Ag₁₀Ge₃S₁₁ та Ag₂SnS₃ / О. Жбанков, О. Парасюк, А. Федорчук та ін. // *Львівські хімічні читання – 2007 : тези доп.* – Л., 2006. – Н43.
23. Parasyuk O. V. The Ag₂S–ZnS–GeS₂ system : Phase diagram, glass-formation region and crystal structure of Ag₂ZnGeS₄ / O. V. Parasyuk, A. O. Fedorchuk, Yu. M. Kogut et al. // *J. Alloys Comp.* – 2010. (in press).
24. Parasyuk O. V. The quasi-ternary system Ag₂S–CdS–GeS₂ and the crystal structure of Ag₂CdGeS₄ / O. V. Parasyuk, L. V. Piskach, I. D. Olekseyuk, V. I. Pekhnyo // *J. Alloys Compd.* – 2005. – Vol. 397/1-2. – P. 95–98.
25. Parasyuk O. V. The Ag₂S–HgS–GeS₂ system at 670 K and the crystal structure of the Ag₂HgGeS₄ compound / Parasyuk O. V., Gulay L. D., Piskach L. V., Galalovska O. P. // *J. Alloys Comp.* – 2002. – Vol. 336/1-2. – P. 213–217.
26. Akselrud L. G. Use of the CSD program package for structure determination from powder data / L. G. Akselrud, P. Yu. Zavalij, Yu. M. Grin', V. K. Pecharski, B. Baumgartner, E. Wolfel // *Mat. Sci. Forum* 133. – 1993. – P. 335–340.

27. Wiberg N. Lehrbuch der Anorganischen Chemie / Berlin : Walter de Gruyter 1995. – P. 1838–1841.
28. Dittmar G. Die Kristallstruktur von H.T.-GeS₂ / G. Dittmar, H. Schafer // Acta Cryst. – 1975. – Bd. 31. – S. 2060–2064.
29. Dittmar G. Die Kristallstruktur von L.T.-GeS₂ / G. Dittmar, H. Schafer // Acta Cryst. – 1976. – Bd. 32. – S. 1188–1192.
30. Ковач С. К. Электрохимическое поведение Ag₈GeS₆ и Ag₈GeSe₆ / С. К. Ковач, А. П. Кохан, Ю. В. Ворошилов // Укр. хим. журн. – 1993. – Т. 59, № 4. – С. 396–398.

Статтю подано до редколегії
03.02.2010 р.