

УДК: 546.55/.59+546.185+546.28+546.289+546.221+546.15+544.015.3

Погодін А.І., к.х.н, с.н.с.; Філеп М.Й., к.х.н, с.н.с.; Шендер І.О., асп.;
Кохан О.П., к.х.н., доц.; Студеняк І.П., д. ф.-м.н., проф.

ВЗАЄМОДІЯ У СИСТЕМАХ $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ ТА $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», вул. Підгірна, 46, м. Ужгород, 88000
e-mail: artempogodin88@gmail.com

Вступ

Аргіродити – широкий клас тетраедрично щільно упакованих тернарних та тетрарних сполук, що отримали свою назву від мінералу Ag_8GeS_6 . На сьогоднішній день відома значна кількість представників структури аргіродиту [1, 2]. До складу аргіродитів завжди входить два види катіонів: однозарядні (тип А) та багатозарядні (тип В). Катіони типу В, з валентністю від 3 до 5, тетраедрично координуються аніонами і утворюють жорсткий аніонний каркас, а однозарядні (рідше двозарядні) катіони типу А знаходяться у порожнинах між ними і мають різну заповнюваність кристалографічних позицій [1, 2]. Найбільш поширеними та вивченими є аргіродити на основі чотирьох- і п'ятивалентних р-елементів із загальною формулою $\text{Me}^{1+}_8\text{E}^{4+}_6\text{S}_6$, $\text{Me}^{1+}_7\text{E}^{4+}_5\text{S}_5\text{Hal}$, $\text{Me}^{1+}_7\text{E}^{5+}_6\text{S}_6$ та $\text{Me}^{1+}_6\text{E}^{5+}_5\text{S}_5\text{Hal}$, (Me^{1+} – Cu^+ , Ag^+ , Li^+ ; Hal – Cl^- , Br^- , I^-) [1, 3-5]. Як одно- так і багатозарядні катіони схильні до ізоморфного заміщення, що в поєднанні з близькістю параметрів кристалічної решітки обумовлює утворення значної кількості твердих розчинів між вказаними сполуками. Дані тверді розчини утворюються як шляхом ізовалентного, так і гетеровалентного заміщення [6-9], що використовується для оптимізації функціональних параметрів досліджуваних матеріалів.

Сполуки з структурою аргіродиту володіють цікавими фізичними властивостями і можуть використовуватися у якості оптичних, суперіонних та термоелектричних матеріалів [5-11]. Але в силу особливостей їх кристалічної структури, що забезпечує значну іонну провідність (розупорядкована підрешітка катіонів типу А), найбільша

кількість робіт присвячена аргіродитам як перспективним твердотільним іонним провідникам. Ag^+ -вмісні матеріали володіють високими значеннями електропровідності. Так, для $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ величина загальної електропровідності становить 1.2×10^{-4} См/см (300 К) [5]. Загальна електропровідність полікристалічних зразків $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ є дещо вищою і становить 0.96×10^{-2} та 2.77×10^{-2} См/см, відповідно [3]. У випадку монокристалічних зразків для $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ величина загальної електропровідності становить 4.7×10^{-2} См/см, а величина іонної складової електропровідності рівна – 7.98×10^{-3} См/см [12].

Сполука $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ має інконгруентний характер плавлення та утворюється за перитектичною реакцією: $\text{L} + \text{Ag}_2\text{S} \leftrightarrow \text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ (987 К) [13]. Сполуки $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ плавляються конгруентно при 1176 та 1180 К [3] відповідно. Фази $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$, $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ кристалізуються у гранецентрованої кубічній комірниці (F-43m, Z=4) з параметрами комірки: $a=10.4745$ Å [13], 10.6543 Å [3] та 10.7116 Å [3] відповідно. Близькі значення параметрів комірки вказують на можливість утворення твердих розчинів. Тому, вирішено здійснити дослідження фізико-хімічної взаємодії при ізовалентному $\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Ge}^{4+}$ та гетеровалентному заміщенні $\text{P}^{5+} \leftrightarrow \text{Ge}^{4+}$ в межах систем $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$.

Експериментальна частина

Синтез вихідних тернарних аргіродитів $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$, $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ проводили у вакуумованих (0.13 Па) кварцових ампулах з простих речовин: срібла (99.995 %), фосфору (99.999 %), германію (99.999 %), силіцію

(99.999 %), сірки (99.999 %), та попередньо синтезованого бінарного аргентум(I) йодиду. AgI додатково очищували методом спрямованої кристалізації.

Режим синтезу $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$, $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ включав у себе двоетапний нагрів: до 723 К з швидкістю 100 К/год (витримка 48 год) та подальше підвищення температури з швидкістю 50 К/год до 1100 К ($\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$) та 1230 К ($\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$, $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$). Витримку при максимальній температурі проводили протягом 24 годин.

Сплави систем $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}-\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ синтезували прямим однотемпературним методом з попередньо синтезованих тетрарних аргіродитів. Нагрівання до максимальної температури синтезу 1273 К проводили зі швидкістю 100 К/год (витримка 72 год). Температура відпалу складала 733 К (витримка 120 год). Охолодження одержаних сплавів до кімнатної температури здійснювали в режимі виключеної печі.

Отримані зразки досліджували методами диференційного термічного (ДТА, комбінована платина-платинородієва термопара, швидкість нагріву 12 К/хв, еталон Al_2O_3), рентгенівського фазового (РФА, ДРОН-4-07, CuK_α -випромінювання, Ni-фільтр, $\Delta 2\theta=0.02^\circ$, експозиція 0.5 с) та мікроструктурного (МСА, ЛОМО Метам Р1) аналізів.

Результати та їх обговорення

Оскільки $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ володіє інконгруентним характером плавлення, то переріз за участю цієї сполуки буде квазібінарним лише у температурному інтервалі існування даної фази.

Переріз $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ є політермічним перерізом, що перетинає поля первинної кристалізації фаз з конгруентним характером плавлення Ag_2S та $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ (рис. 1). Гілки первинних виділень кристалів Ag_2S та $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ перетинаються у перевальній точці з координатами: 6 мол. % $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$, 1009 К. Підсолідусна частина системи $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ є однофазною і характеризується утворенням неперервного ряду твердих розчинів (НПТР) $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$.

Діаграма стану системи $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}-\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ відноситься до I типу діаграм за класифікацією Розебома (рис. 2) та

характеризується необмеженою розчинністю компонентів у рідкій та твердій фазах.

Однофазність одержаних зразків підтверджується також даними мікроструктурного аналізу (рис. 3).

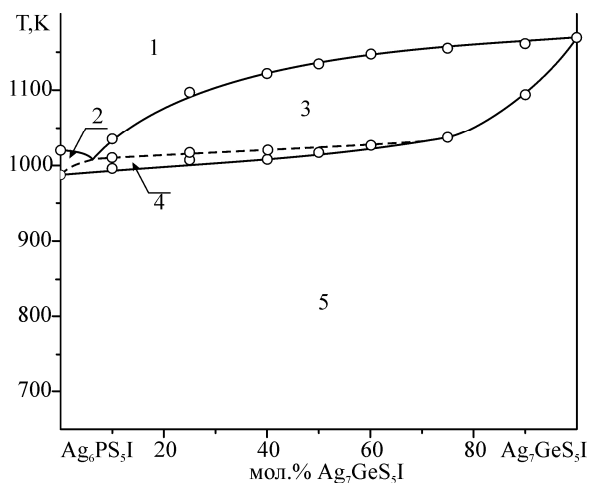


Рис. 1. Діаграма стану системи $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$: 1-L; 2-L+ Ag_2S ; 3-L+ $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$; 4-L+ $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$; 5- $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$.

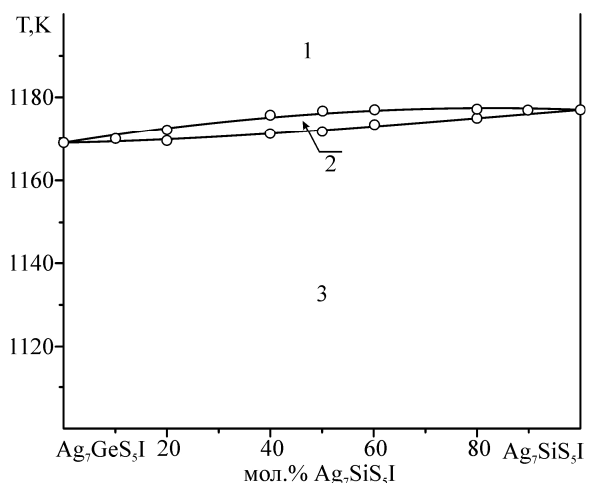


Рис. 2. Діаграма стану системи $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}-\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$: 1 - L; 2 - L+ $\text{Ag}_7(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$; 3 - $\text{Ag}_7(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$.

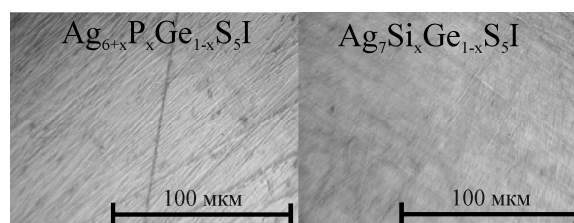


Рис. 3. Мікроструктура сплавів твердих розчинів $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$ при $x=0.5$.

Дифрактограми зразків систем $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}-\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ характеризуються наявністю лише однієї системи рефлексів, що відноситься до кубічної сингонії.

Дифракційні піки зазнають зміщення за рахунок зміни складу твердого розчину та змінюються між параметрами двох вихідних фаз відповідно. З використанням програми EXPO2014 [14] розраховано параметри кристалічної ґратки одержаних сплавів. Одержана концентраційна залежність (рис. 4) є лінійною, без екстремумів, що підтверджує утворення твердих розчинів $\text{Ag}_{6+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})\text{S}_5\text{I}$.

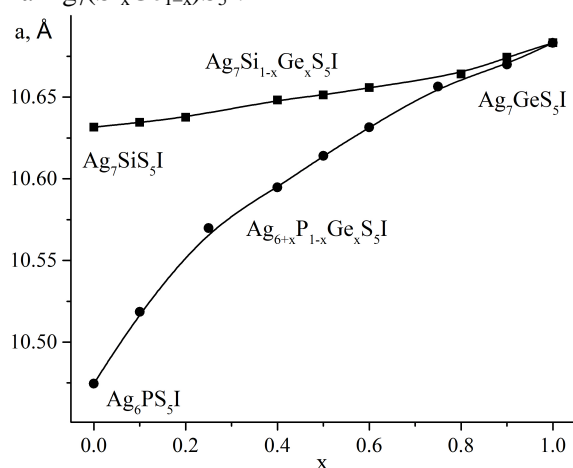


Рис. 4. Зміна параметрів ґратки у системах $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$.

У системі $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ спостерігається позитивне відхилення від закону Вегарда. Це найпевніше спричинене як утворенням дефектів при гетеровалентному заміщенні $\text{P}^{5+} \leftrightarrow \text{Ge}^{4+}$, так і значною різницею у розмірах атомів ($r(\text{P}^{5+})=0.17 \text{ \AA}$ та $r(\text{Ge}^{4+})=0.39 \text{ \AA}$ [15], що заміщуються.

Висновки

Методами ДТА, РФА та МСА проведено дослідження фізико-хімічної взаємодії у системах на основі сполук зі структурою аргіродиту $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$. Встановлено, що переріз $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ є частково квазібінарним внаслідок інконгруентного характеру плавлення $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$, а переріз $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ є квазібінарним у всьому температурному інтервалі. Встановлено, що обидві системи характеризуються необмеженою розчинністю компонентів у твердому стані.

Список використаних джерел

1. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K., The argyrodites – a new family of tetrahedrally close-

packed structures. *Mat. Res. Bull.* 1979, 14(2), 241–248. Doi: 10.1016/0025–5408(79)90125-9.

2. Nilges T., Pfitzner A. A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors. *Z. Kristallogr.* 2005, 220, 281–294. Doi: 10.1524/zkri.220.2.281.59142.

3. Laqibi M., Cros B., Peytavin S., Ribes M. New silver superionic conductors $\text{Ag}_7\text{XY}_5\text{Z}$ (X = Si, Ge, Sn; Y = S, Se; Z = Cl, Br, I) – synthesis and electrical studies. *Solid State Ionics.* 1987, 23(1-2), 21–26. Doi: 10.1016/0167–2738(87)90077-4.

4. Deiseroth H.-J., Maier J., Weichert K., Nickel V., Kong S.T., Reiner C. Li_7PS_6 and $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X: Cl, Br, I): possible three-dimensional diffusion pathways for lithium ions and temperature dependence of the ionic conductivity by impedance measurements. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2011, 637, 1287–1294. Doi: 10.1002/zaac.201100158.

5. Beeken R.B., Garbe J.J., Gillis J.M., Petersen N.R., Podoll B.W., Stoneman M.R. Electrical conductivities of the $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{X}$ and the $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{X}$ (X=Br, I) argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids.* 2005, 66(5), 882–886. Doi: 10.1016/j.jpcs.2004.10.010.

6. Kraft M.A., Ohno S., Zinkevich T., Koerver R., Culver S.P., Fuchs T., Senyshyn A., Indris S., Morgan B.J., Zeier W.G. Inducing high ionic conductivity in the lithium superionic argyrodites $\text{Li}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ for all–solid–state batteries. *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 16330–16339. Doi: 10.1021/jacs.8b10282.

7. Pogodin A.I., Filep M.J., Malakhovska T.O., Sabov M.Yu., Sidey V.I., Kokhan O.P., Studenyak I.P. The copper argyrodites $\text{Cu}_{7-n}\text{PS}_{6-n}\text{Br}_n$: Crystal growth, structures and ionic conductivity. *Solid State Ionics.* 2009, 341, 115023. Doi: 10.1016/j.ssi.2019.115023.

8. Studenyak I.P., Izai V.Yu., Studenyak V.I., Pogodin A.I., Filep M.Y., Kokhan O.P., Grančič B., Kúš P. Interrelations between structural and optical properties of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeS}_5\text{I}$ mixed crystals. *Ukr. J. Phys. Opt.* 2018, 19(4), 237–243. Doi: 10.3116/16091833/19/4/237/2018.

9. Minafra N., Culver S.P., Krauskopf T., Senyshyn A., Zeier W.G. Effect of Si substitution on the structural and transport properties of superionic Li–argyrodites. *J. Mater. Chem. A.* 2018, 6, 645–651. Doi: 10.1039/C7TA08581H.

10. Studenyak I.P., Bendak A.V., Rybak S.O., Izai V.Yu., Kúš P., Mikula M. Optical studies of as-deposited and annealed $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ thin films. *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* 2016, 19(2), 192–196. Doi: 10.15407/spqeo19.02.192.

11. Fan Y., Wang G., Wang R., Zhang B., Shen X., Jiang P., Zhang X., Gu H.-S., Lu X., Zhou X.-Y. Enhanced thermoelectric properties of p-type argyrodites Cu_8GeS_6 through Cu vacancy. *J. Alloys and Compd.* 2020, 822, 153665. Doi: 10.1016/j.jallcom.2020.153665.

12. Studenyak I.P., Pogodin A.I., Kokhan O.P., Kavaliuké V., Šalkus T., Kežionis A., Orliukas A.F. Crystal growth, structural and electrical properties of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeS}_5\text{I}$ superionic solid solutions. *Solid State Ionics*. 2019, 329, 119–123. Doi: 10.1016/j.ssi.2018.11.020.
13. Studenyak I.P., Pogodin A.I., Filep M.J., Kokhan O.P., Symkanych O.I., Timko M., Kopčanský P. Crystal structure and electrical properties of $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ single crystal. *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* 2021, 24(1), 26–33. Doi: 10.15407/spqeo24.01.026.
14. Altomare A., Cuocci C., Giacovazzo, C. Moliterni A., Rizzi R., Corriero N., Falcicchio A. EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data. *J. Appl. Crystallogr.* 2013, 46, 1231–1235. Doi: 10.1107/S0021889813013113.
15. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst. A*. 1976, 32, 751–767. Doi: 10.1107/S0567739476001551.

Стаття надійшла до редакції: 14.05.2021.

INTERACTION IN THE $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ AND $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ SYSTEMS

Pogodin A.I., Filep M.J., Shender I.O., Kokhan O.P., Studenyak I.P.

*Uzhhorod National University, Pidgirna St. 46, 88000, Uzhhorod; Ukraine,
artempogodin88@gmail.com*

Argyrodites are a wide class of tetrahedrally close-packed ternary and quaternary compounds that have a large number of representatives. Argyrodite family compounds always include two types of cations: univalent (type A) and multivalent (type B). B type multivalent cations (3–5) are tetrahedrally coordinated by anions and form a rigid anionic framework, and the univalent A type cations are located in the cavities between them and have different occupancy of crystallographic positions (disordered sublattice). The most common are argyrodites based on four and five valence p-elements. Type A and B cations are subject to isomorphic substitution, which in combination with the proximity of the crystal lattice parameters causes a significant number of solid solutions between the compounds with the structure of argyrodite. These solid solutions are formed by both isovalent and heterovalent substitution, which is used to optimize the functional parameters of the studied materials. Argyrodite structure compounds can be used as optical, superionic, and thermoelectric materials. This work aims to study the physico-chemical interaction at isovalent $\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Ge}^{4+}$ and heterovalent substitution of $\text{P}^{5+} \leftrightarrow \text{Ge}^{4+}$ within the $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ and $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ systems. Several alloys in the $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ and $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ systems were synthesized by a direct single-temperature method using the pre-synthesized quaternary argyrodites. The obtained samples were investigated by the methods of differential thermal (DTA), X-ray diffraction (XRD), and microstructural (MSA) analyses. Based on the obtained results, it was found that the $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ section is partly quasi-binary due to the incongruent melting of $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$. The liquidus of the system is formed by lines of primary crystallization of Ag_2S and $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ crystals, which intersect at the point with coordinates: 6 mol. % $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$, 1009 K. The subsolidus part of the $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ system is characterized by the formation of a continuous series of solid solutions. The phase diagram of the $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ system is characterized by unlimited solubility of components in liquid and solid phases. In the $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ system a positive deviation from Vegard's law is observed.

Keywords: argyrodites; phase diagram; X-ray diffraction phase analysis; solid solutions.

References

1. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K., The argyrodites – a new family of tetrahedrally close-packed structures. *Mat. Res. Bull.* 1979, 14(2), 241–248. Doi: 10.1016/0025–5408(79)90125-9.
2. Nilges T., Pfitzner A. A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors. *Z. Kristallogr.* 2005, 220, 281–294. Doi: 10.1524/zkri.220.2.281.59142.
3. Laqibi M., Cros B., Peytavin S., Ribes M. New silver superionic conductors $\text{Ag}_7\text{XY}_5\text{Z}$ (X = Si, Ge, Sn; Y = S, Se; Z = Cl, Br, I) – synthesis and electrical studies. *Solid State Ionics.* 1987, 23(1-2), 21–26. Doi: 10.1016/0167–2738(87)90077–4.
4. Deiseroth H.-J., Maier J., Weichert K., Nickel V., Kong S.T., Reiner C. Li_7PS_6 and $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X: Cl, Br, I): possible three-dimensional diffusion pathways for lithium ions and temperature dependence of the ionic conductivity by impedance measurements. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2011, 637, 1287–1294. Doi: 10.1002/zaac.201100158.
5. Beeken R.B., Garbe J.J., Gillis J.M., Petersen N.R., Podoll B.W., Stoneman M.R. Electrical conductivities of the $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{X}$ and the $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{X}$ (X=Br, I) argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids.* 2005, 66(5), 882–886. Doi: 10.1016/j.jpcs.2004.10.010.
6. Kraft M.A., Ohno S., Zinkevich T., Koerver R., Culver S.P., Fuchs T., Senyshyn A., Indris S., Morgan B.J., Zeier W.G. Inducing high ionic conductivity in the lithium superionic argyrodites $\text{Li}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ for all-solid-state batteries, *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 16330–16339. Doi: 10.1021/jacs.8b10282.
7. Pogodin A.I., Filep M.J., Malakhovska T.O., Sabov M.Yu., Sidey V.I., Kokhan O.P., Studenyak I.P. The copper argyrodites $\text{Cu}_{7-n}\text{PS}_{6-n}\text{Br}_n$: Crystal growth, structures and ionic conductivity. *Solid State Ionics.* 2009, 341, 115023. Doi: 10.1016/j.ssi.2019.115023.
8. Studenyak I.P., Izai V.Yu., Studenyak V.I., Pogodin A.I., Filep M.Y., Kokhan O.P., Grančič B., Kúš P. Interrelations between structural and optical properties of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeS}_5\text{I}$ mixed crystals. *Ukr. J. Phys. Opt.* 2018, 19(4), 237–243. Doi: 10.3116/16091833/19/4/237/2018.
9. Minafra N., Culver S.P., Krauskopf T., Senyshyn A., Zeier W.G. Effect of Si substitution on the structural and transport properties of superionic Li–argyrodites. *J. Mater. Chem. A.* 2018, 6, 645–651. Doi: 10.1039/C7TA08581H.
10. Studenyak I.P., Bendak A.V., Rybak S.O., Izai V.Yu., Kúš P., Mikula M. Optical studies of as-deposited and annealed $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ thin films. *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* 2016, 19(2), 192–196. Doi: 10.15407/spqeo19.02.192.
11. Fan Y., Wang G., Wang R., Zhang B., Shen X., Jiang P., Zhang X., Gu H.-S., Lu X., Zhou X.-Y. Enhanced thermoelectric properties of p-type argyrodites Cu_8GeS_6 through Cu vacancy. *J. Alloys and Compd.* 2020, 822, 153665. Doi: 10.1016/j.jallcom.2020.153665.
12. Studenyak I.P., Pogodin A.I., Kokhan O.P., Kavaliukè V., Šalkus T., Kežionis A., Orliukas A.F. Crystal growth, structural and electrical properties of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeS}_5\text{I}$ superionic solid solutions. *Solid State Ionics.* 2019, 329, 119–123. Doi: 10.1016/j.ssi.2018.11.020.
13. Studenyak I.P., Pogodin A.I., Filep M.J., Kokhan O.P., Symkanych O.I., Timko M., Kopčanský P. Crystal structure and electrical properties of $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ single crystal. *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* 2021, 24(1), 26–33. Doi: 10.15407/spqeo24.01.026.
14. Altomare A., Cuocci C., Giacovazzo, C. Moliterni A., Rizzi R., Corriero N., Falcicchio A. EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data. *J. Appl. Crystallogr.* 2013, 46, 1231–1235. Doi: 10.1107/S0021889813013113.
15. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst. A.* 1976, 32, 751–767. Doi: 10.1107/S0567739476001551.