

УДК 546.571+546.18+546.15+548.5

<sup>1</sup>Погодін А.І., к.х.н., доц., <sup>1,2</sup>Філеп М.Й., к.х.н., доц., <sup>1</sup>Жукова Ю.П., к.х.н., с.лаб,  
<sup>1</sup>Малаховська Т.О., к.х.н., с.н.с., <sup>1</sup>Кохан О.П., к.х.н., доц.

## КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ МОНОКРИСТАЛІВ $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$ ( $x = 0.1; 0.25$ )

<sup>1</sup>ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000,  
м. Ужгород, вул. Підгірна 46;

<sup>2</sup>Закарпатський угорський інститут ім. Ф. Ракоці II, 90202,  
м. Берегово, пл. Кошута, 6;  
e-mail: mfilep23@gmail.com

Твердотільні провідники володіють широким спектром функціональних параметрів, завдяки чому відносяться до потенційних сенсорів, електролітів у паливних комірках та повністю твердотільних акумуляторах. Для оптимізації функціональних параметрів даних матеріалів активно використовують тверді розчини, на заміну індивідуальним сполукам. У цій роботі представлено результати дослідження структурних та електричних властивостей твердих розчинів  $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$  ( $x = 0.1; 0.25$ ) зі структурою аргіродиту. Монокристалічні зразки твердих розчинів  $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{S}_6$  та  $\text{Ag}_{7.25}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}\text{S}_6$  одержано методом спрямованої кристалізації з розплаву у вакуумованих кварцових ампулах. Встановлено, що тверді розчини  $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$  ( $x = 0.1; 0.25$ ) кристалізуються у кубічній сингонії: просторова група (ПГ)  $\text{P}2_13$  з параметрами ґратки  $a = 10.4289 \text{ \AA}$  ( $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{S}_6$ ) та ПГ  $\text{F-43m}$ ,  $a = 10.5090 \text{ \AA}$  ( $\text{Ag}_{7.25}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}\text{S}_6$ ). Методом імпедансної спектроскопії досліджено частотну та температурну залежність загальної електропровідності. Загальна електропровідність монокристалів  $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{S}_6$  становить  $1.19 \times 10^{-2} \text{ См/см}$  ( $E_a = 0.213 \text{ eV}$ ), а  $\text{Ag}_{7.25}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}\text{S}_6$  становить  $3.60 \times 10^{-2} \text{ См/см}$  ( $E_a = 0.169 \text{ eV}$ ) при  $25^\circ\text{C}$ .

**Ключові слова:** аргіродити; монокристали; електрична провідність.

Тверді електроліти – широкий клас сполук, що характеризуються значною провідністю ( $10^{-2}$ - $10^{-5} \text{ См/см}$ ) у твердому стані. Вони знаходять використання у якості робочих елементів сенсорів, акумуляторів, паливних комірок [1,2]. Згадані сполуки використовують у формі як індивідуальних сполук, так і твердих розчинів. Це зумовлено можливістю підвищення функціональних параметрів твердих розчинів у порівнянні з вихідними сполуками [3,4]. До перспективних суперіонних сполук відносяться аргіродити [2,5], які за рахунок значної розупорядкованості кристалічної структури володіють високими значеннями іонної провідності.

Для дослідження обрано тернарний аргіродит  $\text{Ag}_7\text{PS}_6$ . У процесі вирощування монокристалів  $\text{Ag}_7\text{PS}_6$ , методом спрямованої кристалізації з розплаву, спостерігається утворення низькотемпературної (НТ-) модифікації  $\text{Ag}_7\text{PS}_6$  [6]. НТ- $\text{Ag}_7\text{PS}_6$

кристалізується у просторовій групі (ПГ)  $\text{P}2_13$  з параметром комірки  $a = 10.392 \text{ \AA}$  та володіє загальною електричною провідністю  $5.55 \times 10^{-7} \text{ См/см}$  (при  $22^\circ\text{C}$ ). При температурі  $271^\circ\text{C}$  спостерігається фазовий перехід з утворенням високотемпературної (ВТ-) модифікації ВТ- $\text{Ag}_7\text{PS}_6$ , що кристалізується у ПГ  $\text{F-43m}$  з параметром комірки  $a = 10.70 \text{ \AA}$  [6,7].

У представлений роботі наведено дослідження структурних та електричних параметрів монокристалів твердих розчинів  $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$  ( $x = 0.1; 0.25$ ). Показано можливість збільшення ефективності іонного транспорту шляхом додаткового розупорядкування кристалічної структури.

### Експериментальна частина

Полікристалічні сплави  $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$  ( $x = 0.1; 0.25$ ) синтезовано прямим однотемпературним методом з попередньо

одержаних  $\text{Ag}_7\text{PS}_6$  та  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ . Монокристалічні зразки  $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$  ( $x = 0.1; 0.25$ ) вирощено методом спрямованої кристалізації з розплаву. Детально режим вирощування монокристалів представлений у роботі [8]. Одержані монокристалічні зразки досліджували методами рентгенівського фазового аналізу (РФА,  $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання,  $\text{Ni}$ -фільтр,  $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ , інтервал кутів  $2\theta = 10-90^\circ$ , експозиція 0.5 с) та імпедансної спектроскопії (частотний діапазон  $1 \times 10^1 - 3 \times 10^5$  Гц, температурний інтервал  $20-100^\circ\text{C}$ ).

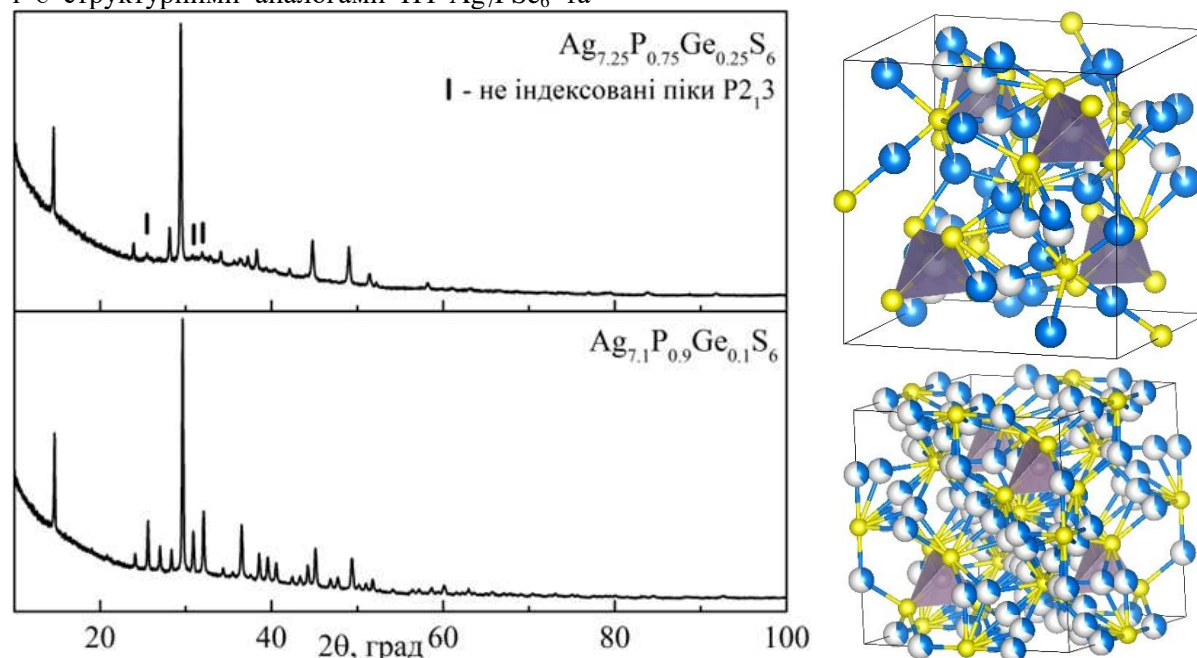
### Результати

Встановлення кристалічної структури твердих розчинів  $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{S}_6$  та  $\text{Ag}_{7.25}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}\text{S}_6$  здійснювали методом Рітвельда із застосуванням програми EXPO 2014 [9]. У якості структурної моделі використано кристалічні структури  $\text{Ag}_7\text{PSe}_6$  [10] та  $\text{Cu}_7\text{PSe}_6$  [11].

Вирощені тверді розчини  $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{S}_6$  та  $\text{Ag}_{7.25}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}\text{S}_6$  кристалізується у примітивній (ПГ  $\text{P}2_13$ ) та гранцентровій (ПГ  $\text{F-43m}$ ) кубічній комірниці і є структурними аналогами  $\text{HT-Ag}_7\text{PSe}_6$  та

$\text{VT-Cu}_7\text{PSe}_6$ , відповідно. Параметри елементарних комірок становлять  $10.4289 \text{ \AA}$  для  $x = 0.1$  та  $10.5090 \text{ \AA}$  для  $x = 0.25$ . У випадку  $\text{Ag}_{7.25}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}\text{S}_6$ , на дифрактограмі присутні рефлекси як  $\text{HT-}$  так і  $\text{VT-}$  модифікації (Рис.1). Оскільки кількість та інтенсивність рефлексів, що відповідають  $\text{HT-}$  модифікації, є недостатньою для проведення розрахунків, то для складу  $\text{Ag}_{7.25}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}\text{S}_6$  визначено лише структуру  $\text{HT-}$  модифікації.

При утворенні твердих розчинів  $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$  відбувається гетеровалентне заміщення  $\text{P}^{5+} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$ , то результатом є утворення спільної позиції  $\text{P/Ge}$ . Однак для твердого розчину  $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{S}_6$  спостерігається також формування додаткової позиції  $\text{Ag}$  (Рис.1). У випадку  $\text{Ag}_{7.25}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}\text{S}_6$  такого не спостерігається, що зумовлено різними просторовими групами досліджуваних фаз. Так, оскільки  $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{S}_6$  кристалізується у ПГ  $\text{P}2_13$  та є похідним від  $\text{HT-Ag}_7\text{PS}_6$ , то необхідним є поява нової позиції  $\text{Ag}$ . У випадку  $\text{Ag}_{7.25}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}\text{S}_6$  (ПГ  $\text{F-43m}$ , аналог  $\text{VT-Cu}_7\text{PSe}_6$ ) у структурі вже існують частково заповнені позиції.

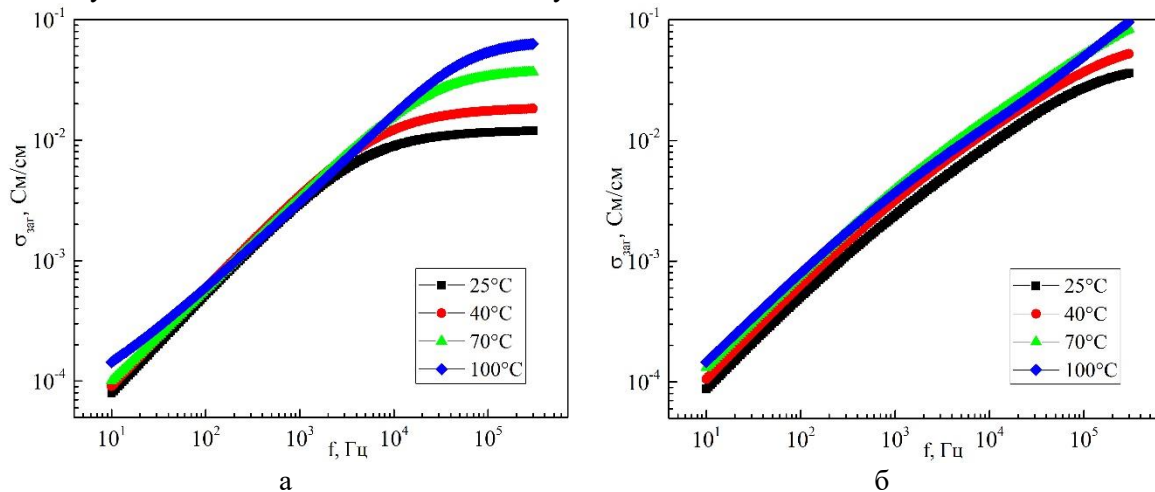


**Рис. 1.** Дифрактограми та елементарна комірка твердих розчинів  $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{S}_6$  та  $\text{Ag}_{7.25}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}\text{S}_6$ . Синім позначено атоми  $\text{Ag}$ , жовтим –  $\text{S}$ , тетраедром групу  $[(\text{P/Ge})\text{S}_4]$ . Візуалізацію структури здійснили з допомогою програми VESTA 3.5.4 [12].

На спеціально підготовлені плоско-паралельні монокристалічні пластини  $Ag_{7.1}P_{0.9}Ge_{0.1}S_6$  та  $Ag_{7.25}P_{0.75}Ge_{0.25}S_6$  нанесено золоті контакти. Контакти нанесено хімічним осадженням з розчину згідно методики [7].

Частотну (Рис.2) та температурну (Рис.3) залежність загальної електропровідності твердих розчинів  $Ag_{7.1}P_{0.9}Ge_{0.1}S_6$  та  $Ag_{7.25}P_{0.75}Ge_{0.25}S_6$  досліджували за допомогою методу

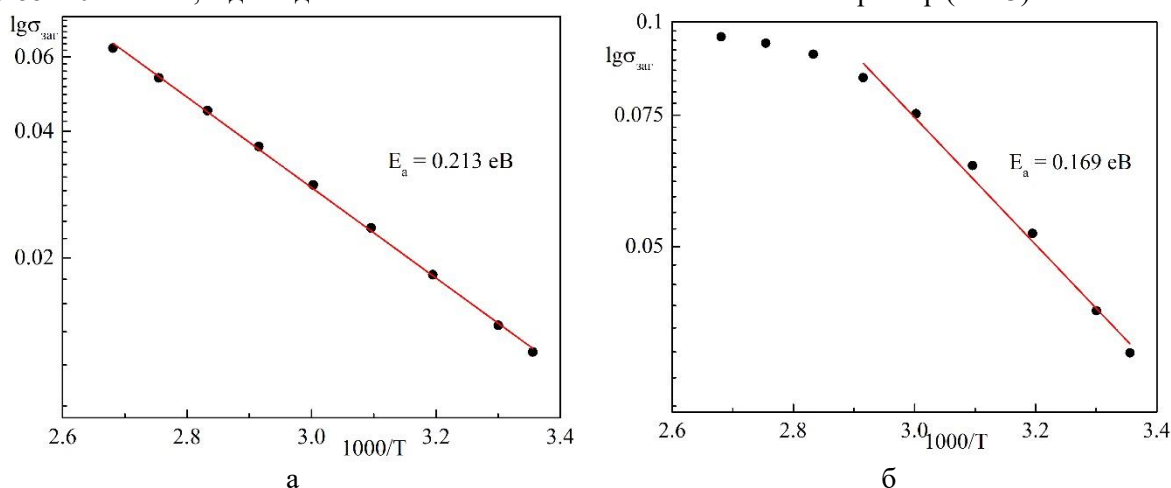
імпедансної спектроскопії. Для твердих розчинів  $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$  ( $x = 0.1; 0.25$ ) у частотному діапазоні 10 Гц – 0.1 кГц спостерігається зростання електропровідності при підвищенні частоти, що є типовим для іонних провідників. Вказана тенденція є характерною для обох твердих розчинів для всіх досліджуваних температур (Рис.2).



**Рис.2.** Частотні залежності загальної електропровідності монокристалів твердих розчинів  $Ag_{7.1}P_{0.9}Ge_{0.1}S_6$  (а) та  $Ag_{7.25}P_{0.75}Ge_{0.25}S_6$  (б).

Загальна провідність монокристалів  $Ag_{7.1}P_{0.9}Ge_{0.1}S_6$  становить  $1.19 \times 10^{-2}$  См/см, а  $Ag_{7.25}P_{0.75}Ge_{0.25}S_6$  становить  $3.60 \times 10^{-2}$  См/см при 25°C. Підвищення температури (100°C) приводить до зростання електричної провідності до значень  $6.30 \times 10^{-2}$  См/см та  $9.55 \times 10^{-2}$  См/см, відповідно.

Для встановлення енергії активації здійснено дослідження температурної залежності загальної електропровідності. Одержані залежності проаналізовано у координатах  $\ln \sigma = f(1/T)$ . Встановлено, що температурні залежності загальної провідності носять лінійний характер (Рис.3).



**Рис.3.** Температурні залежності загальної електропровідності монокристалів твердих розчинів  $Ag_{7.1}P_{0.9}Ge_{0.1}S_6$  (а) та  $Ag_{7.25}P_{0.75}Ge_{0.25}S_6$  (б).

Це вказує про термоактиваційний характер провідності у монокристалах твердих розчинів  $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{S}_6$  та  $\text{Ag}_{7.25}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}\text{S}_6$ . Для твердого розчину  $\text{Ag}_{7.25}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}\text{S}_6$  спостерігається відхилення від лінійності при вищих температурах, що зумовлене проходженням поліморфного перетворення.

Встановлено, що енергія активації твердого розчину  $\text{Ag}_{7.25}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}\text{S}_6$  (0.169 eВ) є нижчою, ніж для  $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{S}_6$  (0.213 eВ). Таким чином збільшення вмісту Ge, у межах твердих розчинів з кубічної сингонії, призводить до зменшення значень енергії активації.

### Висновки

Методом спрямованої кристалізації з розплаву вирошено монокристали твердих розчинів  $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{S}_6$  та  $\text{Ag}_{7.25}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}\text{S}_6$ . За допомогою методу РФА встановлено кристалічну структуру одержаних твердих розчинів. Методом імпедансної спектроскопії здійснено вимірювання частотної та температурної залежності загальної електричної провідності. Загальна електропровідність монокристалів  $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{S}_6$  становить  $1.19 \times 10^{-2}$  См/см ( $E_a = 0.213$  eВ), а  $\text{Ag}_{7.25}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}\text{S}_6$  становить  $3.60 \times 10^{-2}$  См/см (0.169 eВ) при 25°C.

Дослідження здійснені в рамках науково-дослідного проекту, що фінансуються в межах фонду державного бюджету ДР №0122U000934.

### Список використаних джерел

1. Kim M.-J., Choi I.-H., Jo S.C., Kim B.G., Ha Y.-C., Lee S.-M., Kang S., Baeg K.-J., Park J.-W. A Novel Strategy to Overcome the Hurdle for Commercial All-Solid-State Batteries via Low-Cost Synthesis of Sulfide Solid Electrolytes. *Small Methods*. 2021, 5(11), 2100793. Doi: 10.1002/smt.202100793
2. Bachman J.C., Muy S., Grimaud A., Chang H.-H., Pour N., Lux S.F., Paschos O., Maglia F., Lupart S., Lamp P., Giordano L., Shao-Horn Y. Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction. *Chem.*

- Rev.* 2016, 11, 140–162. Doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00563.
3. 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
4. Ohno S., Helm B., Fuchs T., Dewald G., Kraft M.A., Culver S.P., Senyshyn A., Zeier W.G. Further Evidence for Energy Landscape Flattening in the Superionic Argyrodites  $\text{Li}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_5\text{I}$  (M = Si, Ge, Sn). *Chem. Mater.* 2019, 31, 4936–4944. Doi: 10.1021/acs.chemmater.9b01857.
5. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. The argyrodites - a new family of the tetrahedrally close-packed structures. *Mat. Res. Bull.* 1979, 14, 241–248. Doi: 10.1016/0025-5408(79)90125-9.
6. Погодін А.І., Філеп М.Й., Малаховська Т.О., Кохан О.П., Чундак С.Ю. Вирощування монокристалів  $\text{Ag}_7\text{PS}_6$  методом спрямованої кристалізації. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія*. 2022, 1(47), 28–32. Doi: 10.24144/2414-0260.2022.1.28-32.
7. Pogodin A.I., Filep M.J., Izai V.Yu., Kokhan O.P., Kúš P. Crystal growth and electrical conductivity of  $\text{Ag}_7\text{PS}_6$  and  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids*. 2022, 168, 110828. Doi: 10.1016/j.jpcs.2022.110828.
8. Філеп М.Й., Погодін А.І., Малаховська Т.О., Кохан О.П. Вирощування монокристалів твердих розчинів  $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$  ( $x = 0.1; 0.25; 0.33$ ). *Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія*. 2022, 2(48), 5–9. Doi: 10.24144/2414-0260.2022.2.5-9.
9. Altomare A., Cuocci C., Giacobozzo, 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.
10. Evain M., Gaudin E., Boucher F., Petricek V., Taulelle F. Structures and Phase Transitions of the  $\text{A}_7\text{PSe}_6$  (A = Ag, Cu) Argyrodite-Type Ionic Conductors. I.  $\text{Ag}_7\text{PSe}_6$ . *Acta Cryst.* 1998, B54, 376–383. Doi: 10.1107/S0108768197019654.
11. Gaudin E., Boucher F., Petricek V., Taulelle F., Evain M. Structures and phase transitions of the  $\text{A}_7\text{PSe}_6$  (A = Ag, Cu) argyrodite-type ionic conductors. II.  $\beta$ - and  $\gamma$ - $\text{Cu}_7\text{PSe}_6$ . *Acta Cryst.* 2000, B56, 402–408. Doi: 10.1107/S0108768199016614.
12. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* 2011, 44, 12721276. Doi: 10.1107/S0021889811038970.

Стаття надійшла до редакції: 27.10.2023.

## CRYSTAL STRUCTURE AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$ ( $x = 0.1; 0.25$ ) SINGLE CRYSTALS

<sup>1</sup>Pogodin A.I., <sup>1,2</sup>Filep M.J., <sup>1</sup>Zhukova Yu.P., <sup>1</sup>Malakhovska T.O., <sup>1</sup>Kokhan O.P.

<sup>1</sup>Uzhhorod National University, Pidgirna St. 46, 88000, Uzhhorod; Ukraine,

<sup>2</sup>Ferenc Rákóczi II Transcarpathian Hungarian College of Higher Education, Kossuth Sq. 6, 90200, Beregovo, Ukraine  
mfilep23@gmail.com

Solid-state conductors have a wide range of functional parameters, which makes them potential sensors, electrolytes in fuel cells, and all-solid-state batteries. To optimize the values of functional parameters of these materials, solid solutions rather than individual compounds are actively used. This work presents the results of studying the structural and electrical properties of solid solutions of  $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$  ( $x = 0.1; 0.25$ ) with an argyrodite structure. Single crystalline samples of  $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$  solid solutions were obtained by the method of directional crystallization from melt. It was found that the solid solutions crystallize in cubic crystal system: space group (SG)  $\text{P}2_13$ ,  $a = 10.4289$  Å ( $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{S}_6$ ) and SG  $\text{F-}43\text{m}$ ,  $a = 10.5090$  Å ( $\text{Ag}_{7.25}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}\text{S}_6$ ). The frequency and temperature dependence of the total electrical conductivity was investigated by impedance spectroscopy. The total electrical conductivity of single crystals of  $\text{Ag}_{7.1}\text{P}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{S}_6$  is  $1.19 \times 10^{-2}$  S/cm ( $E_a = 0.213$  eV), and  $\text{Ag}_{7.25}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}\text{S}_6$  is  $3.60 \times 10^{-2}$  S/cm ( $E_a = 0.169$  eV) at 25 °C.

**Keywords:** argyrodites; single crystals; electrical conductivity.

### References

- Kim M.-J., Choi I.-H., Jo S.C., Kim B.G., Ha Y.-C., Lee S.-M., Kang S., Baeg K.-J., Park J.-W. A Novel Strategy to Overcome the Hurdle for Commercial All-Solid-State Batteries via Low-Cost Synthesis of Sulfide Solid Electrolytes. *Small Methods*. 2021, 5(11), 2100793. Doi: 10.1002/smt.202100793
- Bachman J.C., Muy S., Grimaud A., Chang H.-H., Pour N., Lux S.F., Paschos O., Maglia F., Lupart S., Lamp P., Giordano L., Shao-Horn Y. Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction. *Chem. Rev.* 2016, 11, 140–162. Doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00563.
- 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
- Ohno S., Helm B., Fuchs T., Dewald G., Kraft M.A., Culver S.P., Senyshyn A., Zeier W.G. Further Evidence for Energy Landscape Flattening in the Superionic Argyrodites  $\text{Li}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_5\text{I}$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ). *Chem. Mater.* 2019, 31, 4936–4944. Doi: 10.1021/acs.chemmater.9b01857.
- Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. The argyrodites - a new family of the tetrahedrally close-packed structures. *Mat. Res. Bull.* 1979, 14, 241–248. Doi: 10.1016/0025-5408(79)90125-9.
- Pohodin A.I., Filep M.I., Malakhovska T.O., Kokhan O.P., Chundak S.Iu. Vyroshchuvannia monokrystaliv  $\text{Ag}_7\text{PS}_6$  metodom spriamovanoi krystalizatsii. *Nauk. visnyk Uzhhorod. un-tu. Ser. Khimiia*. 2022, 1(47), 28–32. Doi: 10.24144/2414-0260.2022.1.28–32 (in Ukr.).
- Pogodin A.I., Filep M.J., Izai V.Yu., Kokhan O.P., Kúš P. Crystal growth and electrical conductivity of  $\text{Ag}_7\text{PS}_6$  and  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids*. 2022, 168, 110828. Doi: 10.1016/j.jpcs.2022.110828.
- Filep M.I., Pohodin A.I., Malakhovska T.O., Kokhan O.P. Vyroshchuvannia monokrystaliv tverdykh rozchyniv  $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$  ( $x = 0.1; 0.25; 0.33$ ). *Nauk. visnyk Uzhhorod. un-tu. Ser. Khimiia*. 2022, 2(48), 5–9. Doi: 10.24144/2414-0260.2022.2.5-9 (in Ukr.).
- Altomare A., Cuocci C., Giacobozzo, 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.
- Evain M., Gaudin E., Boucher F., Petricek V., Taulelle F. Structures and Phase Transitions of the  $\text{A}_7\text{PSe}_6$  ( $\text{A} = \text{Ag}, \text{Cu}$ ) Argyrodite-Type Ionic Conductors. I.  $\text{Ag}_7\text{PSe}_6$ . *Acta Cryst.* 1998, B54, 376–383. Doi: 10.1107/S0108768197019654.

11. Gaudin E., Boucher F., Petricek V., Taulelle F., Evain M. Structures and phase transitions of the  $A_7PSe_6$  ( $A = Ag, Cu$ ) argyrodite-type ionic conductors. II.  $\beta$ - and  $\gamma$ - $Cu_7PSe_6$ . *Acta Cryst.* 2000, B56, 402–408. Doi: 10.1107/S0108768199016614.

12. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* 2011, 44, 12721276. Doi: 10.1107/S0021889811038970.