

УДК 546.571+546.289+546.15+548.5

¹Погодін А.І., к.х.н., доц., ^{1,2}Філеп М.Й., к.х.н., доц., ¹Жукова Ю.П., к.х.н., с.лаб,
¹Малаховська Т.О., к.х.н., с.н.с., ¹Кохан О.П., к.х.н., доц.

СТРУКТУРНІ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\text{Ag}_{7+x}\text{Ge}_x\text{P}_{1-x}\text{S}_6$ ($x = 0.75; 0.5$)

¹ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000,

м. Ужгород, вул. Підгірна 46;

²Закарпатський угорський інститут ім. Ф. Ракоці II, 90202,

м. Берегово, пл. Кошута, 6;

e-mail: mfilep23@gmail.com

Сполуки структури аргіродиту завдяки особливостям відносяться до перспективних функціональних матеріалів. Функціональні параметри даних сполук забезпечуються особливостями кристалічної структури, а саме одночасному співіснуванню рухливої катіонної підґратки у межах жорсткого аніонного каркасу. Подібний мотив кристалічної структури обумовлює формування широких областей твердих розчинів на основі аргіродитів та дає можливість підвищувати значення функціональних параметрів даних фаз у межах областей гомогенності. У даній роботі представлено результати дослідження структурних та електричних властивостей твердих розчинів $\text{Ag}_{7+x}\text{Ge}_x\text{P}_{1-x}\text{S}_6$ ($x = 0.75; 0.5$) зі структурою аргіродиту. Монокристалічні зразки твердих розчинів $\text{Ag}_{7.75}\text{Ge}_{0.75}\text{P}_{0.25}\text{S}_6$ та $\text{Ag}_{7.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}_6$ одержано методом спрямованої кристалізації з розплаву у вакуумованих кварцових ампулах. Встановлено, що тверді розчини $\text{Ag}_{7+x}\text{Ge}_x\text{P}_{1-x}\text{S}_6$ ($x = 0.75; 0.5$) кристалізуються у орторомбічній сингонії: ПГ $\text{Pna}2_1$, з параметрами ґратки: $a = 15.093$ Е, $b = 7.462$ Е, $c = 10.571$ Е ($\text{Ag}_{7.75}\text{Ge}_{0.75}\text{P}_{0.25}\text{S}_6$) та $a = 15.023$ Е, $b = 7.450$ Е, $c = 10.545$ Е ($\text{Ag}_{7.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}_6$). Методом імпедансної спектроскопії досліджено частотну та температурну залежність загальної електропровідності. Загальна електропровідність досліджуваних монокристалів становить $\text{Ag}_{7.75}\text{Ge}_{0.75}\text{P}_{0.25}\text{S}_6$ 5.43×10^{-3} См/см (0.199 еВ) та $\text{Ag}_{7.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}_6$ 2.22×10^{-2} См/см (0.152 еВ) при температурі 25°C.

Ключові слова: аргіродити; монокристали; електрична провідність; фазовий аналіз.

Бінарні та більш складні срібловмісні сполуки, завдяки високій електропровідності демонструють високі термоелектричні [1,2] та суперіонні [3,4] властивості. Це зумовлено не лише впливом кристалічної структури сполуки в цілому, але й особливим розташуванням атомів срібла. Ці фази належать до різних за складом та структурною типів. Найбільш поширеними є тетраедрично координовані сполуки – похідні халькопїритної (алмазоподібної) структури, такі як потрійні сполуки AgBiS_2 або четвертинні $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ та споріднені з ними фази кестерит/станніт $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ [5].

Вищезгадані сполуки відносяться до напівпровідників і здебільшого проявляють термоелектричні властивості. У цьому аспекті перспективними є сполуки зі структурою аргіродиту [6]. Існує два ряди аргіродитів – тернарні ($x = 0$) і тетрарні

($0 < x \leq 1$) із загальною формулою $\text{M}^{m+}_{(12-n-x)/m}\text{N}^{n+}\text{X}^{2-}_{(6-x)}\text{Y}^-_x$ (де M^{m+} – переважно однозарядні малі катіони Li^+ , Cu^+ , Ag^+ , N^{n+} , багатозарядні катіони Ga^{3+} , Si^{4+} , P^{5+} , X^{2-} – халькогенід-аніони та Y^- – галогенід-аніони) [2,6,7].

Тетраедрично координовані халькогенами багатозарядні катіони утворюють жорсткий аніонний каркас, а утворені даними тетраедрами пустоти статистично заповнені однозарядними катіонами. Результатом є формування сильно неупорядкованої катіонної підґратки [6]. Співіснування жорсткого аніонного каркасу і рухливої катіонної підґратки призводить до високої провідності у твердому стані [6,7]. Причому, у випадку переважання електронної провідності аргіродити класифікують як термоелектричні матеріали [2,8], а, відповідно, у випадку переважання

іонної провідності – як суперіонні матеріали [7,9].

Тетрарний аргіродит Ag_8GeS_6 кристалізується у двох поліморфних формах [10,11]: низькотемпературній (НТ-) орторомбічній (просторова група (ПГ) $\text{Pna}2_1$, $a = 15.1469 \text{ \AA}$, $b = 7.4694 \text{ \AA}$, $c = 10.5842 \text{ \AA}$ та високотемпературній (ВТ-) кубічній (ПГ $F-43m$, $a = 10.70 \text{ \AA}$) модифікаціях. Іонна провідність вирошених методом прямої кристалізації з розплаву монокристалів НТ- Ag_8GeS_6 є досить низькою – $4.09 \times 10^{-5} \text{ См/см}$ [12]. Що не характерно для аргіродитів і пов'язано зі значним впорядкуванням структури НТ- Ag_8GeS_6 .

У роботах [13] вказується на значне зростання значень електричної провідності, що виникає в результаті розупорядкування спричиненого ізоморфним заміщенням в межах аніонного каркасу. З огляду на дані результати, нами здійснено дослідження структурних та електричних параметрів монокристалів твердих розчинів на основі Ag_8GeS_6 утворених шляхом гетеровалентного заміщення $\text{Ge}^{4+}/\text{P}^{5+}$. Показано можливість збільшення електричної провідності у твердих розчинах $\text{Ag}_{7+x}\text{Ge}_x\text{P}_{1-x}\text{S}_6$ ($x = 0.75; 0.5$) шляхом додаткового розупорядкування кристалічної структури.

Експериментальна частина

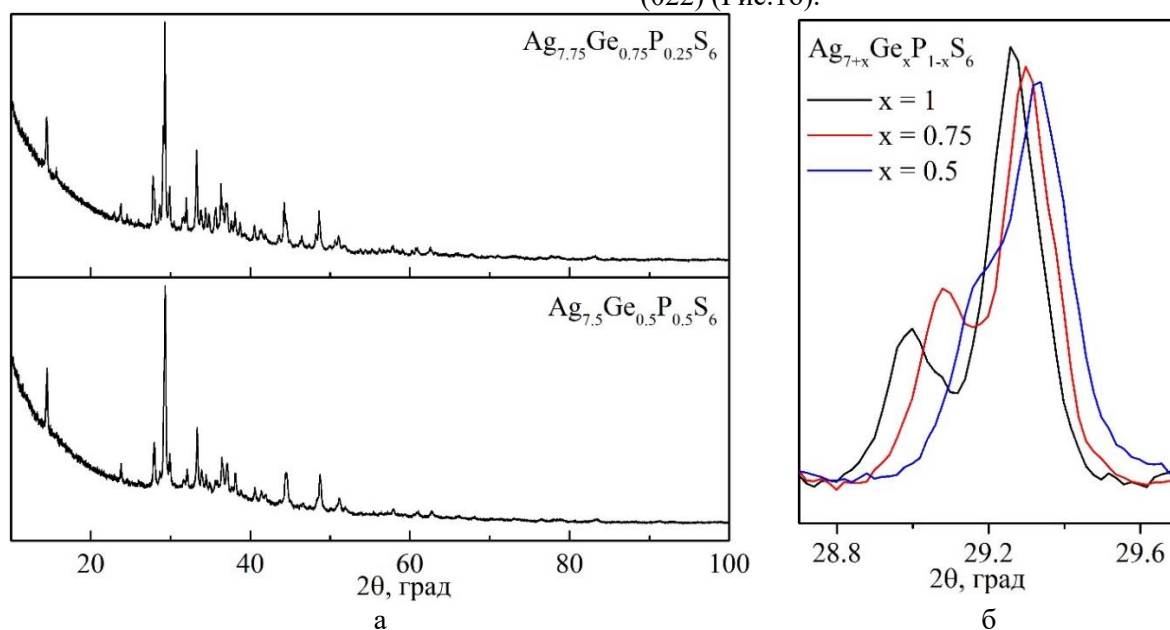


Рис. 1. Експериментальні дифрактограми твердих розчинів $\text{Ag}_{7.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}_6$ та $\text{Ag}_{7.75}\text{Ge}_{0.75}\text{P}_{0.25}\text{S}_6$ (а), та зміна позиції дифракційного піку (022).

Монокристали твердих розчинів $\text{Ag}_{7+x}\text{Ge}_x\text{P}_{1-x}\text{S}_6$ ($x = 0.5; 0.75$) одержано методом спрямованої кристалізації з розплаву згідно технологічного режиму описаного у роботі [14]. Одержані монокристали $\text{Ag}_{7.75}\text{Ge}_{0.75}\text{P}_{0.25}\text{S}_6$ та $\text{Ag}_{7.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}_6$ в подальшому досліджували методами рентгенівського фазового аналізу (РФА, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, Ni -фільтр, експозиція 1 с) та імпедансної спектроскопії (частотний діапазон $1 \times 10^1 - 3 \times 10^5$ Гц, температурний інтервал 293–373 К). Встановлення кристалічної структури здійснювали за допомогою програми EXPO2014 [15], а візуалізацію кристалічної комірки з допомогою програми VESTA 3.5.4 [16]. У якості структурної моделі використано структуру НТ- Ag_8GeS_6 [12].

Результати

Дифрактограми монокристалів твердих розчинів $\text{Ag}_{7.75}\text{Ge}_{0.75}\text{P}_{0.25}\text{S}_6$ та $\text{Ag}_{7.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}_6$ характеризуються однією системою дифракційних піків, що добре узгоджується з НТ- Ag_8GeS_6 [14] (Рис.1а). Для дифрактограм $\text{Ag}_{7.75}\text{Ge}_{0.75}\text{P}_{0.25}\text{S}_6$ та $\text{Ag}_{7.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}_6$ спостерігається зміщення позиції дифракційних піків, що є типовим при утворенні твердих розчинів. Це представлено на прикладі найбільш інтенсивного дифракційного піку, що відповідає площині (022) (Рис.1б).

Методом Рітвельда [17] встановлено кристалічну структуру твердих розчинів $\text{Ag}_{7.75}\text{Ge}_{0.75}\text{P}_{0.25}\text{S}_6$ та $\text{Ag}_{7.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}_6$. Так, обидві фази кристалізуються у структурі аргіродиту, ПГ $\text{Pna}2_1$ з параметрами ґратки: $a = 15.093$ Е, $b = 7.462$ Е, $c = 10.571$ Е ($\text{Ag}_{7.75}\text{Ge}_{0.75}\text{P}_{0.25}\text{S}_6$) та $a = 15.023$ Е, $b = 7.450$ Е, $c = 10.545$ Е ($\text{Ag}_{7.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}_6$). Кристалічна структура утворених твердих розчинів є подібною до вихідної сполуки НТ- Ag_8GeS_6 , однак у них присутні ряд особливостей.

Так при формування твердих розчинів $\text{Ag}_{7.75}\text{Ge}_{0.75}\text{P}_{0.25}\text{S}_6$ та $\text{Ag}_{7.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}_6$, у результаті ізоморфного заміщення $\text{Ge}^{4+}/\text{P}^{5+}$, відбувається утворення спільної позиції Ge/P у структурі фаз. $\text{Ag}_{7+x}\text{Ge}_x\text{P}_{1-x}\text{S}_6$ ($x = 0.75; 0.5$). Але на відміну від структурного аналога – НТ- Ag_8GeS_6 , де коефіцієнт заповнюваності позицій всіх восьми атомів Ag рівний 1, то у твердих розчинах $\text{Ag}_{7.75}\text{Ge}_{0.75}\text{P}_{0.25}\text{S}_6$ та $\text{Ag}_{7.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}_6$ чотири атоми Ag (Ag2, Ag5, Ag6, Ag8) володіють частковою заповнюваністю (Рис.2).

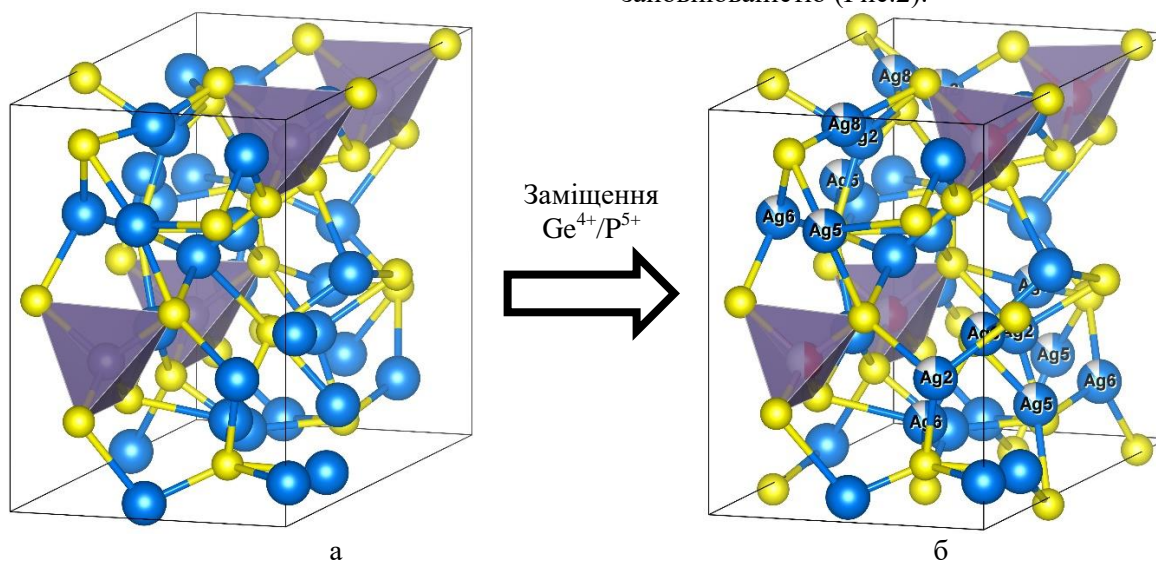


Рис. 2. Елементарна комірка Ag_8GeS_6 (а) та твердого розчину $\text{Ag}_{7.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}_6$ (б). Синім позначено атоми Ag, жовтим – S, тетраедром групу $[(\text{P}/\text{Ge})\text{S}_4]$.

Частотну та температурну поведінку загальної електричної провідності твердих розчинів $\text{Ag}_{7.75}\text{Ge}_{0.75}\text{P}_{0.25}\text{S}_6$ та $\text{Ag}_{7.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}_6$ досліджено на плоско-паралельних зразках, на які попередньо було нанесено золоті контакти.

При підвищенні частоти з 10 Гц до 300 кГц спостерігається зростання значень загальної електропровідності для обох складів твердих розчинів $\text{Ag}_{7+x}\text{Ge}_x\text{P}_{1-x}\text{S}_6$ для $x = 0.75$ (Рис.3а) та $x = 0.5$ (Рис. 4а). Дана поведінка є типовою для іонних провідників [13].

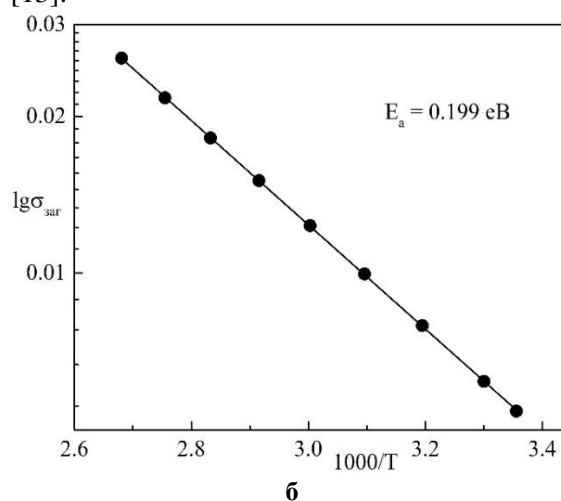
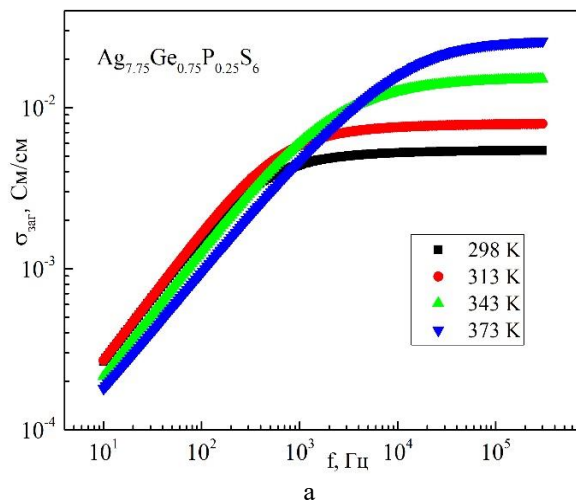


Рис.3. Частотні (а) та температурні (б) залежності загальної електропровідності $\text{Ag}_{7.75}\text{Ge}_{0.75}\text{P}_{0.25}\text{S}_6$. Встановлено, що при температурі 298 К електрична провідність твердих розчинів $\text{Ag}_{7.75}\text{Ge}_{0.75}\text{P}_{0.25}\text{S}_6$ (Рис.3а) та $\text{Ag}_{7.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}_6$ (Рис.4а) становить $5.43 \cdot 10^{-3}$ См/см та $2.22 \cdot 10^{-3}$ См/см, відповідно. При підвищенні температури до 373 К спостерігається зростання провідності до значень $2.59 \cdot 10^{-2}$ См/см та $7.23 \cdot 10^{-2}$ См/см, відповідно.

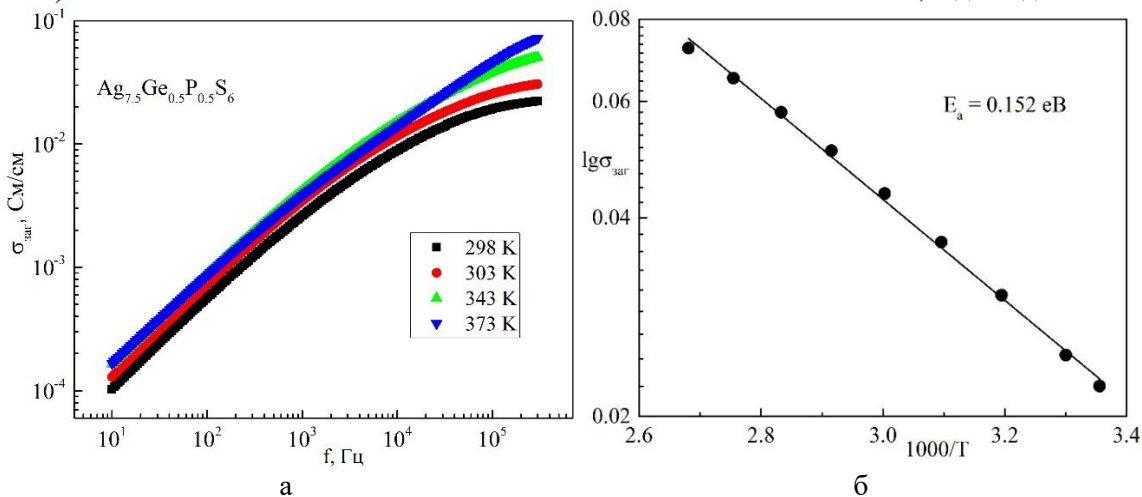


Рис.4. Частотні (а) та температурні (б) залежності загальної електропровідності $\text{Ag}_{7.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}_6$.

Одержана зміна загальної провідності зумовлена розупорядкуванням катіонної підґратки, що спричинене гетеровалентним заміщенням $\text{Ge}^{4+}/\text{P}^{5+}$. Результатом є формування декількох атомів Ag з частковою заповнюваністю позицій, що підвищує ефективність іонного транспорту, а відповідно і значення провідності.

На основі температурних досліджень електричної провідності твердих розчинів $\text{Ag}_{7.75}\text{Ge}_{0.75}\text{P}_{0.25}\text{S}_6$ та $\text{Ag}_{7.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}_6$ встановлено значення енергії активації, що становлять 0.199 eV та 0.152 eV, відповідно. Температурні залежності загальної провідності носять лінійний характер у координатах $\ln \sigma = f(1000/T)$ (Рис.3б, Рис.4б), що вказує на термоактиваційний характер провідності у обох зразках твердих розчинів.

Встановлено, що при збільшенні вмісту фосфору у твердих розчинах $\text{Ag}_{7+x}\text{Ge}_x\text{P}_{1-x}\text{S}_6$ ($x = 0.5; 0.75$) відбувається зменшення значень енергії активації.

Висновки

Монокристали твердих розчинів $\text{Ag}_{7.75}\text{Ge}_{0.75}\text{P}_{0.25}\text{S}_6$ та $\text{Ag}_{7.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}_6$ вирощено методом спрямованої кристалізації з розплаву. За допомогою методу РФА встановлено кристалічну структуру одержаних твердих розчинів. Методом

імпедансної спектроскопії здійснено вимірювання частотної та температурної залежності загальної електричної провідності. Загальна електропровідність досліджуваних монокристалів становить $\text{Ag}_{7.75}\text{Ge}_{0.75}\text{P}_{0.25}\text{S}_6$ $5.43 \cdot 10^{-3}$ См/см (0.199 eV) та $\text{Ag}_{7.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}_6$ $2.22 \cdot 10^{-2}$ См/см (0.152 eV) при температурі 298 К.

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

Список використаних джерел

1. Tang Y., Yu Y., Zhao N., Liu K., Chen H., Stoumpos C.C., Shi Y., Chen S., Yu L., Wu J., Zhang Q., Su X., Tang X. High-Performance Thermoelectric $\alpha\text{-Ag}_9\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_6$ Compounds with Ultralow Lattice Thermal Conductivity Originating from Ag_9Te_2 Motifs. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, 61, e202208281. Doi: 10.1002/anie.202208281.
2. Lin S., Li W., Pei Y. Thermally insulative thermoelectric argyrodites. *Mater. Today.* 2021, 48, 198–213. Doi: 10.1016/j.mattod.2021.01.007.
3. 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 $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids.* 2005, 66(5), 882–886. Doi: 10.1016/j.jpcs.2004.10.010.
4. Correa H., Peña Lara D., Vargas R.A. Silver-ion dynamics close to the superionic phase transition of $\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ with segregated Ag^+ . *Phys. B: Cond.*

- Matter.* 2019, 554, 154–157. Doi: 10.1016/j.physb.2018.11.017.
5. Shay J.L., Wernick J. H. Ternary chalcopyrite semiconductors: growth, electronic properties, and applications. New York: Oxford, Pergamon Press, 1975. P. 254.
6. 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.
7. Laqibi M., Cros B., Peytavin S., Ribes M. New silver superionic conductors Ag_7XY_5Z ($X = Si, Ge, Sn$; $Y = S, Se$; $Z = Cl, Br, I$) – synthesis and electrical studies. *Solid State Ionics.* 1987, 23(1-2), 21–26. Doi: 10.1016/0167-2738(87)90077-4.
8. Yang C., Luo Y., Li X., Cui J. N-type thermoelectric Ag_8SnSe_6 with extremely low lattice thermal conductivity by replacing Ag with Cu. *RSC Adv.* 2021, 11, 3732–3739. Doi: 10.1039/D0RA10454J.
9. 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.
10. Eulenberger G. Die Kristallstruktur der Tieftemperaturmodifikation von Ag_8GeS_6 . *Monatsh. fur Chem.* 1977, 108, 901–913. Doi: 10.1007/BF00898056.
11. Погодін А.І., Філеп М.Й., Малаховська Т.О., Кохан О.П., Поп М.М. Вирощування монокристалів аргіродиту Ag_8GeS_6 . *Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія.* 2022, 1(47), 53–57. Doi: 10.24144/2414-0260.2022.1.53-57.
12. Філеп М.Й., Погодін А.І., Малаховська Т.О., Кохан О.П., Чундак С.Ю., Кайла М.І., Скубеніч К.В. Дослідження електричних властивостей монокристалічного Ag_8GeS_6 . *Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія.* 2023, 1(49), 10–14. Doi: 10.24144/2414-0260.2023.1.10-14.
13. 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 $Li_{6+x}P_{1-x}M_xS_5I$ ($M = Si, Ge, Sn$). *Chem. Mater.* 2019, 31(13), 4936–4944. Doi: 10.1021/acs.chemmater.9b01857.
14. Філеп М.Й., Погодін А.І., Малаховська Т.О., Кохан О.П. Вирощування монокристалів в області гомогенності низькотемпературної модифікації Ag_8GeS_6 . *Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія.* 2022, 2(48), 38–42. Doi: 10.24144/2414-0260.2022.2.38-42.
15. 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.
16. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* 2011, 44, 1272–1276. Doi: 10.1107/S0021889811038970.
17. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* 1969, 2, 65–71. Doi: 10.1107/S0021889869006558.

Стаття надійшла до редакції: 27.10.2023.

STRUCTURAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF MONOCRYSTALLINE $Ag_{7+x}Ge_xP_{1-x}S_6$ ($x = 0.75; 0.5$) SOLID SOLUTIONS

¹Pogodin A.I., ^{1,2}Filep M.J., ¹Zhukova Yu.P., ¹Malakhovska T.O., ¹Kokhan O.P.

¹Uzhhorod National University, Pidgirna St. 46, 88000, Uzhhorod; Ukraine,

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

Compounds of the argyrodite structure are considered to be promising functional materials due to their peculiarities. The functional parameters of these compounds are provided by the peculiarities of the crystal structure, namely the simultaneous coexistence of a mobile cationic sublattice within a rigid anionic framework. Such a crystal structure motif determines the formation of wide regions of solid solutions based on argyrodites and makes it possible to increase the values of the functional parameters of these phases within the homogeneity regions. This work presents the results of the study of the structural and electrical properties of $Ag_{7+x}Ge_xP_{1-x}S_6$ ($x = 0.75; 0.5$) solid solutions with an

argyrodite structure. Single-crystal samples of solid solutions of $\text{Ag}_{7.75}\text{Ge}_{0.75}\text{P}_{0.25}\text{S}_6$ and $\text{Ag}_{7.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}_6$ were obtained by the method of directional crystallization from the melt in vacuum-sealed quartz ampoules. It was found that the solid solutions of $\text{Ag}_{7+x}\text{Ge}_x\text{P}_{1-x}\text{S}_6$ ($x = 0.75; 0.5$) crystallize in orthorhombic crystal system: SG Pna2₁, with lattice parameters: $a = 15.093 \text{ \AA}$, $b = 7.462 \text{ \AA}$, $c = 10.571 \text{ \AA}$ ($\text{Ag}_{7.75}\text{Ge}_{0.75}\text{P}_{0.25}\text{S}_6$) and $a = 15.023 \text{ \AA}$, $b = 7.450 \text{ \AA}$, $c = 10.545 \text{ \AA}$ ($\text{Ag}_{7.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}_6$). The frequency and temperature dependence of the total electrical conductivity was studied by impedance spectroscopy. The total electrical conductivity of the investigated single crystals is $\text{Ag}_{7.75}\text{Ge}_{0.75}\text{P}_{0.25}\text{S}_6$ $5.43 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ (0.199 eV) and $\text{Ag}_{7.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}_6$ $2.22 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ (0.152 eV) at a temperature of 25 °C.

Keywords: argyrodites; single crystals; electrical conductivity; phase analysis.

References

1. Tang Y., Yu Y., Zhao N., Liu K., Chen H., Stoumpos C.C., Shi Y., Chen S., Yu L., Wu J., Zhang Q., Su X., Tang X. High-Performance Thermoelectric $\alpha\text{-Ag}_9\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_6$ Compounds with Ultralow Lattice Thermal Conductivity Originating from Ag_9Te_2 Motifs. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, 61, e202208281. Doi: 10.1002/anie.202208281.
2. Lin S., Li W., Pei Y. Thermally insulative thermoelectric argyrodites. *Mater. Today.* 2021, 48, 198–213. Doi: 10.1016/j.mattod.2021.01.007.
3. 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 $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids.* 2005, 66(5), 882–886. Doi: 10.1016/j.jpcs.2004.10.010.
4. Correa H., Peña Lara D., Vargas R.A. Silver-ion dynamics close to the superionic phase transition of $\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ with segregated Ag^+ . *Phys. B: Cond. Matter.* 2019, 554, 154–157. Doi: 10.1016/j.physb.2018.11.017.
5. Shay J.L., Wernick J. H. Ternary chalcopyrite semiconductors: growth, electronic properties, and applications. New York: Oxford, Pergamon Press, 1975. P. 254.
6. 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.
7. Laqibi M., Cros B., Peytavin S., Ribes M. New silver superionic conductors $\text{Ag}_7\text{XY}_5\text{Z}$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}; \text{Y} = \text{S}, \text{Se}; \text{Z} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) – synthesis and electrical studies. *Solid State Ionics.* 1987, 23(1-2), 21–26. Doi: 10.1016/0167-2738(87)90077-4.
8. Yang C., Luo Y., Li X., Cui J. N-type thermoelectric Ag_8SnSe_6 with extremely low lattice thermal conductivity by replacing Ag with Cu. *RSC Adv.* 2021, 11, 3732–3739. Doi: 10.1039/D0RA10454J.
9. 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.
10. Eulenberger G. Die Kristallstruktur der Tieftemperaturmodifikation von Ag_8GeS_6 . *Monatsh. fur Chem.* 1977, 108, 901–913. Doi: 10.1007/BF00898056.
11. Погодін А.І., Філеп М.Й., Малаховська Т.О., Кохан О.П., Поп М.М. Вирощування монокристалів аргіродиту Ag_8GeS_6 . *Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія.* 2022, 1(47), 53–57. Doi: 10.24144/2414-0260.2022.1.53-57.
12. Філеп М.Й., Погодін А.І., Малаховська Т.О., Кохан О.П., Чундак С.Ю., Кайла М.І., Скубенич К.В. Дослідження електричних властивостей монокристалічного Ag_8GeS_6 . *Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія.* 2023, 1(49), 1014. Doi: 10.24144/2414-0260.2023.1.10-14.
13. 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(13), 4936–4944. Doi: 10.1021/acs.chemmater.9b01857.
14. Філеп М.Й., Погодін А.І., Малаховська Т.О., Кохан О.П. Вирощування монокристалів в області гомогенності низькотемпературної модифікації Ag_8GeS_6 . *Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія.* 2022, 2(48), 38–42. Doi: 10.24144/2414-0260.2022.2.38-42.
15. 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.
16. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* 2011, 44, 1272–1276. Doi: 10.1107/S0021889811038970.
17. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* 1969, 2, 65–71. Doi: 10.1107/S0021889869006558.