

УДК 546.571+546.18+546.28+546.221+544.344

<sup>1</sup>Погодін А.І., к.х.н., доц.; <sup>1,2</sup>Філеп М.Й., к.х.н., доц.; <sup>1</sup>Малаховська Т.О., к.х.н., с.н.с.;  
<sup>1</sup>Жукова Ю.П., к.х.н., ст.лаб.; <sup>1</sup>Шендер І.О., PhD., викл.; <sup>1</sup>Стасюк Ю.Ю., асп.;  
<sup>1</sup>Кохан О.П., к.х.н., доц.

## ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ В ОБЛАСТІ ГОМОГЕННОСТІ Ag<sub>8</sub>SiS<sub>6</sub>

<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: tetyana.malakhovska@uzhnu.edu.ua

Сполуки зі структурою аргіродиту – сімейство складних халькогенідів, що демонструють широкий спектр властивостей: суперіоніки, термоелектрики, сенсори, фотовольтаїчні матеріали. Для сульфур-вмісних представників основною областю застосування є твердотільна іоніка. Однак для модифікації та покращення функціональних параметрів індивідуальних аргіродитів використовують формування твердих розчинів. При утворенні твердих розчинів шляхом ізо- або гетеровалентного заміщення відбувається додаткова деформація кристалічної структури, що збільшує ефективність іонного транспорту. Для вирощування монокристалів обрано метод спрямованої кристалізації з розплаву-розчину. На основі результатів ДТА розроблено технологічні умови вирощування монокристалів твердих розчинів Ag<sub>7.75</sub>P<sub>0.25</sub>Si<sub>0.75</sub>S<sub>6</sub> та Ag<sub>7.5</sub>P<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub>S<sub>6</sub>. Температура зони розплаву (T<sub>розп</sub>) на 50 К перевищувала температури плавлення твердих розчинів, а температура зони відпалу (T<sub>відп</sub>) складала 2/3 від температури їх кристалізації визначеної методом ДТА. В результаті одержано монокристали темно сірого кольору з металевим блиском. Методом Рітвельда встановлено кристалічну структуру твердих розчинів Ag<sub>7.75</sub>P<sub>0.25</sub>Si<sub>0.75</sub>S<sub>6</sub> та Ag<sub>7.5</sub>P<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub>S<sub>6</sub>. Обидва тверді розчини кристалізуються у ромбічній сингонії, ПГ Pna2<sub>1</sub> з параметрами ґратки: a = 15.06 Å, b = 7.44 Å, c = 10.54 Å (Ag<sub>7.75</sub>P<sub>0.25</sub>Si<sub>0.75</sub>S<sub>6</sub>) та a = 15.06 Å, b = 7.44 Å, c = 10.54 Å (Ag<sub>7.5</sub>P<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub>S<sub>6</sub>).

**Ключові слова:** аргіродити; монокристали; спрямована кристалізація; фазовий аналіз.

Аргіродити – група складних халькогенідів, що утворюються на основі двох катіонів: багатозарядного та зазвичай однозарядного, що забезпечує високу варіативність складів та можливих твердих розчинів [1-3]. Структурним мотивом аргіродитів є взаємопроникаючі ікосаедри, що координуються навколо одно з атомів халькогену. Однозарядні катіони також розміщуються в межах об'єму ікосаедру, однак володіють різною координацію та заповнюваністю позицій. Мотив структури однаковий як для галоген-вмісних так і безгалогенідних сполук [1-3]. Найбільш вивченими є як індивідуальні літій-вмісні аргіродити так і тверді розчини на їх основі [4-6]. Однак при високій провідності складних сульфідних фаз, для них

спостерігається низька стабільність у вологих умовах [7]. У зв'язку з цим пошук сполук з високою провідністю та стійкістю є актуальним.

У зв'язку з цим активний інтерес представляють Ag-вмісні аргіродити, що при подібних значеннях іонної провідності забезпечують високу стійкість. Так, тетрарні фази Ag<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I, Ag<sub>7</sub>Si(Ge)<sub>5</sub>I [3, 8], демонструють іонну провідність на рівні 10<sup>-3</sup> См/см. При кімнатній температурі дані фази кристалізуються у кубічній ґранецентрованій комірці F-43m [1, 3, 8].

Тетрарні безгалогенідні фази кристалізуються у примітивних комірках Pna2<sub>1</sub> або P2<sub>1</sub>3 з повною зайнятістю кристаліграфічних позицій однозарядними іонами [9, 10]. Це і є причиною низької

провідності тернарних аргіродитів, що кристалізуються у примітивних комірках. Так іонна провідність тернарних фаз знаходиться на рівні  $10^{-5} - 10^{-8}$  См/см.

Для підвищення параметрів твердих електролітів часто використовують структурне розупорядкування шляхом утворення твердих розчинів [11]. Так для твердих розчинів  $Ag_{7+x}(P_{1-x}Ge_x)S_6$  [12,13] спостерігається зростання провідності на 3 порядки.

Для дослідження обрано тверді розчини  $Ag_{7.75}P_{0.25}Si_{0.75}S_6$  та  $Ag_{7.5}P_{0.5}Si_{0.5}S_6$ , що утворюються в області гомогенності фази  $Ag_8SiS_6$ . Дані тверді розчини формуються на основі двох фаз з конгруентним характером плавлення:  $Ag_8SiS_6$  (1231 К [14]) та  $Ag_7PS_6$  (1092 К [10]). Обидві сполуки характеризується наявністю фазового перетворення, що супроводжується переходом із низькотемпературної примітивної комірки (ПГ  $P2_13 - Ag_7PS_6$  та ПГ  $Pna2_1 - Ag_8SiS_6$ ) у високотемпературну модифікацію з ПГ  $F-43m$ . У системі  $Ag_7PS_6 - Ag_8SiS_6$  область граничних твердих розчинів на основі низькотемпературної модифікації  $Ag_8SiS_6$  існує у широкому концентраційному інтервалі (до 45 мол.%) [14].

Метою даної роботи є розробка близьких до оптимальних умов вирощування монокристалів твердих розчинів  $Ag_{7.75}P_{0.25}Si_{0.75}S_6$  та  $Ag_{7.5}P_{0.5}Si_{0.5}S_6$  методом спрямованої кристалізації.

#### Експериментальна частина

Тверді розчини  $Ag_{7.75}P_{0.25}Si_{0.75}S_6$  та  $Ag_{7.5}P_{0.5}Si_{0.5}S_6$  синтезовано сплавленням попередньо одержаних тернарних  $Ag_7PS_6$  та  $Ag_8SiS_6$  у відповідних стехіометричних співвідношеннях. Методика синтезу вихідних тернарних сульфідів детально описана у [14]. Максимальна температура синтезу полікристалічних сплавів  $Ag_{7.75}P_{0.25}Si_{0.75}S_6$  та  $Ag_{7.5}P_{0.5}Si_{0.5}S_6$  становила 1288 К з витримкою при цій температурі протягом 72 год. Відпал здійснювали при 425 К протягом 168 годин. Охолодження до кімнатної температури здійснювали у режимі виключеної печі. Одержані полікристалічні  $Ag_{7.75}P_{0.25}Si_{0.75}S_6$  та  $Ag_{7.5}P_{0.5}Si_{0.5}S_6$  ідентифікували методами диференційного термічного (ДТА, комбінована Pt/PtRh термопара) та рентгенівського фазового (РФА, дифрактометр ДРОН-4.07,  $CuK_{\alpha}$ -

випромінювання, Ni-фільтр, діапазон сканування кутів  $10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$  із кроком  $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ , 1 с експозиція) аналізів.

#### Результати

Одержанні криві нагріву ДТА твердих розчинів  $Ag_{7.75}P_{0.25}Si_{0.75}S_6$  та  $Ag_{7.5}P_{0.5}Si_{0.5}S_6$  містять 4 та 2 ендотермічні ефекти відповідно. Для твердого розчину  $Ag_{7.5}P_{0.5}Si_{0.5}S_6$  не фіксуються ендотермічні ефекти, що відповідають фазовому перетворенню  $Pna2_1 \leftrightarrow F-43m$  у твердому стані. Результати термічного аналізу добре узгоджуються з діаграмою стану системи  $Ag_7PS_6 - Ag_8SiS_6$  [14].

Для вирощування монокристалів обрано метод спрямованої кристалізації з розплаву-розчину. На основі результатів ДТА розроблено технологічні умови вирощування монокристалів твердих розчинів  $Ag_{7.75}P_{0.25}Si_{0.75}S_6$  та  $Ag_{7.5}P_{0.5}Si_{0.5}S_6$ . Температура зони розплаву ( $T_{розп}$ ) на 50 К перевищувала температури плавлення твердих розчинів, а температура зони відпалу ( $T_{відп}$ ) складала 2/3 від температури їх кристалізації визначеної методом ДТА. При вирощуванні твердого розчину  $Ag_{7.5}P_{0.5}Si_{0.5}S_6$  температура зони розплаву становила 1219 К, а відпалу – 842 К. У випадку  $Ag_{7.75}P_{0.25}Si_{0.75}S_6$   $T_{розп} = 1250$  К, а  $T_{відп} = 876$  К. Вирощування монокристалів твердих розчинів здійснювали у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах з конічною нижньою частиною у двохтемпературних вертикальних печах.

Формування монокристалічного зародку відбувалось шляхом збірної рекристалізації протягом 48 год у нижній конусоподібній частині ампули. В подальшому фронт кристалізації переміщували з швидкістю 0.5 мм/год. Після закінчення процесу переміщення фронту кристалізації здійснено відпал монокристалів протягом 72 год. Охолодження одержаних монокристалів до кімнатної температури проводили зі швидкістю 5 К/год.

В результаті одержано монокристали темно сірого кольору з металевим блиском довжиною 4 см та діаметром 1.2 см, однак у зв'язку з напругами викликаними наявністю фазових перетворень, у процесі їх виймання з ростових ампул, монокристали твердих розчинів  $Ag_{7.75}P_{0.25}Si_{0.75}S_6$  та  $Ag_{7.5}P_{0.5}Si_{0.5}S_6$  тріснули, з утворенням достатньо великих шматків довжиною до 1-2 см.

Кристалічна структура твердих розчинів досліджувалась рентгено-структурним аналізом (Рис.1.).

Розрахунок та уточнення моделей кристалічних структур проводився методом Рітвельда з використанням програми EXPO 2014 [15], візуалізація з допомогою програми VESTA 3.5.7 [16]. В якості структурної моделі для проведення аналізу методом Рітвельда використано кристалічну структуру нтм- $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  [17].

В результаті аналізу дифрактограм твердих розчинів  $\text{Ag}_{7.75}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{S}_6$  та  $\text{Ag}_{7.5}\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{S}_6$  встановлено, що вони кристалізуються у просторовій групі  $\text{Pna}2_1$ .

Однак на дифрактограмах твердого розчину  $\text{Ag}_{7.5}\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{S}_6$ , присутні низькоінтенсивні рефлекси, які відповідають високотемпературній фазі, що кристалізується у ПГ F-43m (Рис.1).

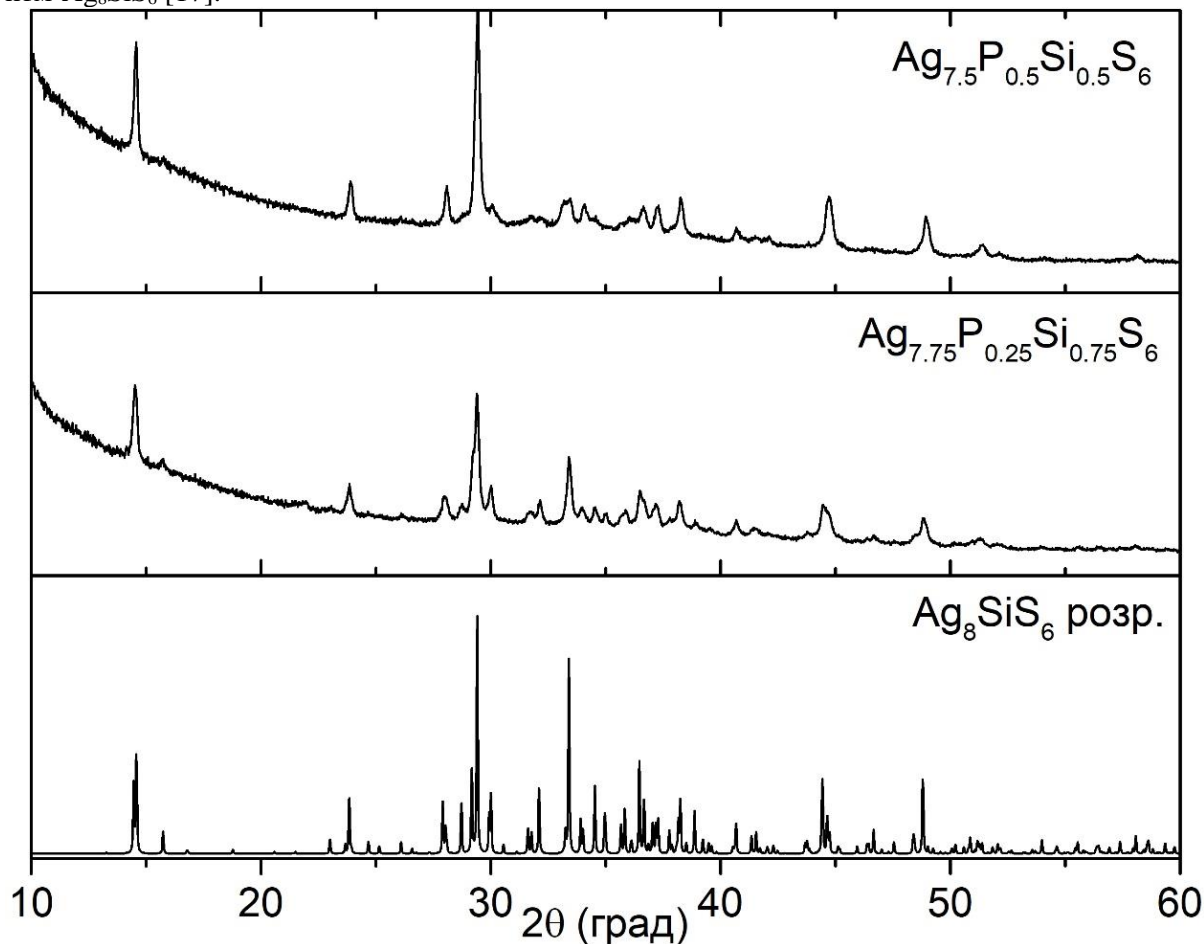


Рис. 1. Експериментальні дифрактограми твердих розчинів  $\text{Ag}_{7.75}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{S}_6$  та  $\text{Ag}_{7.5}\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{S}_6$  та розрахована за літературними даними дифрактограма  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ .

Розраховані за допомогою програми EXPO2014 параметри ґратки твердих розчинів  $\text{Ag}_{7.75}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{S}_6$  та  $\text{Ag}_{7.5}\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{S}_6$  представлені у табл.1.

Кристалічна структура твердих розчинів  $\text{Ag}_{7.75}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{S}_6$  та  $\text{Ag}_{7.5}\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{S}_6$  є типовою для сполук зі структурою арґіродиту, а заміщення  $\text{Si}^{+4} \rightarrow \text{P}^{+5}$  відбувається у одну симетрично незалежну позицію, в результаті чого виникають

$[\text{P}(\text{Si})\text{S}_4]$  тетраедри (Рис.2). Однак варто зазначити, що атом Si та P є достатньо зміщеними один відносно одного. У процесі гетеровалентного заміщення  $\text{Si}^{+4} \rightarrow \text{P}^{+5}$  для твердого розчину  $\text{Ag}_{7.75}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{S}_6$  спостерігається поява 2 позицій аргентуму з частковою заповнюваністю, тоді як у випадку твердого розчину  $\text{Ag}_{7.5}\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{S}_6$  таких позицій аргентуму є 4.

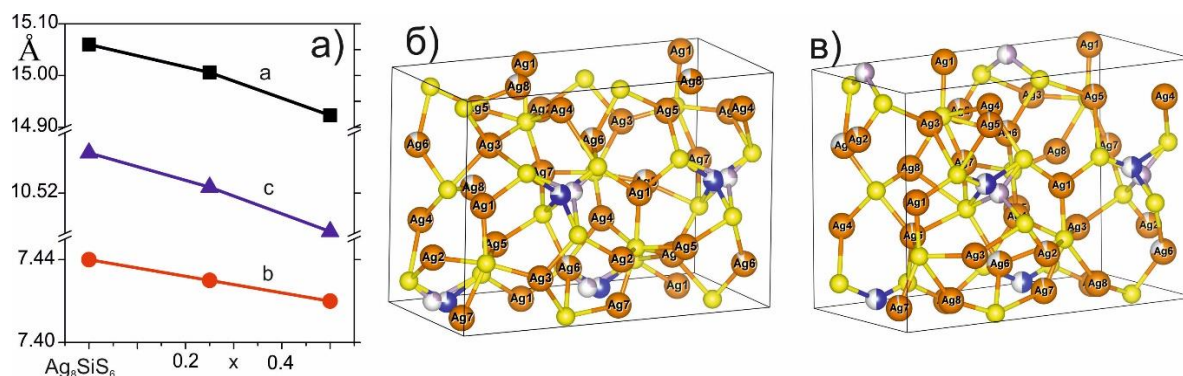


Рис. 2. Концентраційна залежність параметрів елементарної комірки твердих розчинів  $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_6$  ( $x = 0; 0.25; 0.5$ ) (а) та елементарна комірка твердих розчинів  $\text{Ag}_{7.75}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{S}_6$  та  $\text{Ag}_{7.5}\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{S}_6$ .

Таблиця 1. Параметри ґратки твердих розчинів  $\text{Ag}_{7.75}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{S}_6$  та  $\text{Ag}_{7.5}\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{S}_6$

Фаза	ПГ	Параметри комірки			Література
		$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	
$\text{Ag}_8\text{SiS}_6$	$\text{Pna}2_1$	15.06	7.44	10.54	[17]
$\text{Ag}_{7.75}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{S}_6$	$\text{Pna}2_1$	15.006	7.430	10.523	автори
$\text{Ag}_{7.5}\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{S}_6$	$\text{Pna}2_1$	14.923	7.420	10.501	автори

Встановлено, що при гетеровалентному катіонному заміщенні  $\text{P}^{5+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$ , збільшення вмісту фосфору у зумовлює зменшення параметри ґратки. Концентраційна зміна параметрів ґратки є монотонно та підтверджує утворення твердих розчинів.

#### Висновки

Методом спрямованої кристалізації з розплаву вирошено монокристали твердих розчинів  $\text{Ag}_{7.75}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{S}_6$  та  $\text{Ag}_{7.5}\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{S}_6$   $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ . За результатами ДТА розроблено технологічні режими росту. Кристалічна структура твердих розчинів досліджена рентгеноструктурним аналізом. Встановлено, що вирощені монокристали твердих розчинів  $\text{Ag}_{7.75}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{S}_6$  та  $\text{Ag}_{7.5}\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{S}_6$  кристалізуються у ромбічній сингонії, ПГ  $\text{Pna}2_1$ .

#### Список використаних джерел

- 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.
- 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.
- Laqibi M., Cros B., Peytavin S., Ribes M., New silver superionic conductors  $\text{Ag}_7\text{XY}_5\text{Z}$  ( $X = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}; Y = \text{S}, \text{Se}; Z = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )-synthesis and electrical

studies. *Solid State Ionics.* 1987, 23, 21–26. Doi: 10.1016/0167-2738(87)90077-4.

4. Zhang Z., Shao Y., Lotsch B., Hu Y.-S., Li H., Janek J., Nazar L.F., Nan C.-W., Maier J., Armand M., Chen L. New horizons for inorganic solid state ion conductors. *Energy Environ. Sci.* 2018, 11, 1945–1976. Doi: 10.1039/C8EE01053F.

5. Zou Z., Li Y., Lu Z., Wang D., Cui Y., Guo B., Li Y., Liang X., Feng J., Li H., Nan C.W., Armand M., Chen L., Xu K., Shi S. Mobile ions in composite solids. *Chemical Reviews.* 2020, 120, 4169–4221. Doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00760.

6. Grady Z.A., Wilkinson C.J., Randall C.A., Mauro J.C. Emerging role of non-crystalline electrolytes in solid-state battery research. *Frontiers in Energy Research.* 2020, 8, 218. Doi: 10.3389/fenrg.2020.00218.

7. Park J.-S., Jo C.-H., Myung S.-T. Comprehensive understanding on lithium argyrodite electrolytes for stable and safe all-solid-state lithium batteries. *Energy Storage Mater.* 2023, 61, 102869. Doi: 10.1016/j.ensm.2023.102869.

8. 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  $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{X}$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids.* 2005, 66, 882–886. Doi: 10.1016/j.jpcs.2004.10.010.

9. Lin S., Li W., Pei Y. Thermally insulative thermoelectric argyrodites, *Mater. Today*, 2021, 48, 198–213. Doi: 10.1016/j.mattod.2021.01.007.

10. 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.

11. Zhang J., Li L., Zheng C., Xia Y., Gan Y., Huang H., Liang C., He X., Tao X., Zhang W. Silicon-doped argyrodite solid electrolyte  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$  with improved ionic conductivity and interfacial compatibility for high-performance all-solid-state lithium batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020, 12, 41538–41545. Doi: 10.1021/acsmami.0c11683.
12. Погодін А.І., Філеп М.Й., Жукова Ю.П., Малаховська Т.О., Кохан О.П., Структурні та електричні властивості монокристалів твердих розчинів  $\text{Ag}_{7+x}\text{Ge}_x\text{P}_{1-x}\text{S}_6$  ( $x = 0.75; 0.5$ ). *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*, 2023, 2 (50), 5–10. Doi: 10.24144/2414-0260.2023.2.5-10.
13. Погодін А.І., Філеп М.Й., Жукова Ю.П., Малаховська Т.О., Кохан О.П., Кристалічна структура та електрична провідність монокристалів  $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$  ( $x = 0.1; 0.25$ ). *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*, 2023, 2 (50), 27–32. Doi: 10.24144/2414-0260.2023.2.27-32.
14. Погодін А.І., Філеп М.Й., Жукова Ю.П., Малаховська Т.О., Росоха І.В., Кохан О.П. Фазові рівноваги у системі  $\text{Ag}_7\text{PS}_6\text{–Ag}_8\text{SiS}_6$ . *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*, 2024, 1 (51), 19–23. Doi: 10.24144/2414-0260.2024.1.19-23.
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. Krebs B., Mandt J. Zur Kenntnis des Argyrodit-Strukturtyps: Die Kristallstruktur von  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  / The Argyrodite Structure Type: The Crystal Structure of  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ . *Z. Naturforsch. B*, 1977, 32, 373–379. Doi: 10.1515/znb-1977-0404.

Стаття надійшла до редакції: 29.10.2024

## CRYSTALS GROWTH OF AND CRYSTAL STRUCTURE OF SOLID SOLUTIONS IN THE $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ HOMOGENEITY REGION

<sup>1</sup>Pogodin A.I., <sup>1,2</sup>Filep M.J., <sup>1</sup>Malakhovska T.O., <sup>1</sup>Zhukova Yu.P., <sup>1</sup>Shender I.O., <sup>1</sup>Stasiuk Yu.Yu., <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  
tetyana.malakhovska@uzhnu.edu.ua

Compounds with an argyrodite structure are a family of complex chalcogenides that demonstrate a wide range of properties: superionics, thermoelectrics, sensors, and photovoltaic materials. For sulfur-containing representatives, the main field of application is solid-state ionics. However, the formation of solid solutions is used to modify and improve the functional parameters of individual argyrodites. When solid solutions are formed by iso- or heterovalent substitution, an additional deformation of the crystal structure occurs, which increases the efficiency of ion transport. For the growth of single crystals, the method of direct crystallization by melt-solution technique was used. Based on the results of DTA, technological conditions for growing single crystals of solid solutions of  $\text{Ag}_{7.75}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{S}_6$  and  $\text{Ag}_{7.5}\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{S}_6$  were developed. The temperature of the melt zone ( $T_{\text{melt}}$ ) was 50 K higher than the melting point of the solid solutions, and the temperature of the annealing zone ( $T_{\text{ann}}$ ) was 2/3 of their crystallization temperature determined by the DTA method. As a result, single crystals of dark gray color with a metallic luster were obtained. The crystal structure of the solid solutions of  $\text{Ag}_{7.75}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{S}_6$  and  $\text{Ag}_{7.5}\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{S}_6$  was determined by the Rietveld method. Both solid solutions crystallize in a rhombic crystal system, SG Pna2<sub>1</sub>, with lattice parameters:  $a = 15.06 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.44 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.54 \text{ \AA}$  ( $\text{Ag}_{7.75}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{S}_6$ ) and  $a = 15.06 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.44 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.54 \text{ \AA}$  ( $\text{Ag}_{7.5}\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{S}_6$ ).

**Keywords:** argyrodites; single crystals; directed crystallization; phase analysis.

## References

1. 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.
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  $\text{Ag}_7\text{XY}_5\text{Z}$  ( $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ;  $\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$ ;  $\text{Z} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )-synthesis and electrical studies. *Solid State Ionics.* 1987, 23, 21–26. Doi: 10.1016/0167-2738(87)90077-4.
4. Zhang Z., Shao Y., Lotsch B., Hu Y.-S., Li H., Janek J., Nazar L.F., Nan C.-W., Maier J., Armand M., Chen L. New horizons for inorganic solid state ion conductors. *Energy Environ. Sci.* 2018, 11, 1945–1976. Doi: 10.1039/C8EE01053F.
5. Zou Z., Li Y., Lu Z., Wang D., Cui Y., Guo B., Li Y., Liang X., Feng J., Li H., Nan C.W., Armand M., Chen L., Xu K., Shi S. Mobile ions in composite solids. *Chemical Reviews.* 2020, 120, 4169–4221. Doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00760.
6. Grady Z.A., Wilkinson C.J., Randall C.A., Mauro J.C. Emerging role of non-crystalline electrolytes in solid-state battery research. *Frontiers in Energy Research.* 2020, 8, 218. Doi: 10.3389/fenrg.2020.00218.
7. Park J.-S., Jo C.-H., Myung S.-T. Comprehensive understanding on lithium argyrodite electrolytes for stable and safe all-solid-state lithium batteries. *Energy Storage Mater.* 2023, 61, 102869. Doi: 10.1016/j.ensm.2023.102869.
8. 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, 882–886. Doi: 10.1016/j.jpcs.2004.10.010.
9. Lin S., Li W., Pei Y. Thermally insulative thermoelectric argyrodites, *Mater. Today*, 2021, 48, 198–213. Doi: 10.1016/j.mattod.2021.01.007.
10. 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.
11. Zhang J., Li L., Zheng C., Xia Y., Gan Y., Huang H., Liang C., He X., Tao X., Zhang W. Silicon-doped argyrodite solid electrolyte  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$  with improved ionic conductivity and interfacial compatibility for high-performance all-solid-state lithium batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2020, 12, 41538–41545. Doi: 10.1021/acsami.0c11683.
12. Pogodin A.I., Filep M.J., Zhukova Yu.P., Malakhovska T.O., Kokhan O.P. Structural and electrical properties of monocrystalline  $\text{Ag}_{7+x}\text{Ge}_x\text{P}_{1-x}\text{S}_6$  ( $x = 0.75; 0.5$ ) solid solutions. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.*, 2023, 2 (50), 5–10. Doi: 10.24144/2414-0260.2023.2.5-10 (in Ukr.).
13. Pogodin A.I., Filep M.J., Zhukova Yu.P., Malakhovska T.O., Kokhan O.P. 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. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.*, 2023, 2 (50), 27–32. Doi: 10.24144/2414-0260.2023.2.27-32 (in Ukr.).
14. Pogodin A.I., Filep M.J., Zhukova Yu.P., Malakhovska T.O., Rosokha I.V., Kokhan O.P. Phase equilibria in the  $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{SiS}_6$  system. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.*, 2024, 1 (51), 19–23. Doi: 10.24144/2414-0260.2024.1.19–23 (in Ukr.).
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. Krebs B., Mandt J. Zur Kenntnis des Argyrodit-Strukturtyps: Die Kristallstruktur von  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  / The Argyrodite Structure Type: The Crystal Structure of  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ . *Z. Naturforsch B*, 1977, 32, 373–379. Doi: 10.1515/znb-1977-0404.