-22-

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

# <sup>1</sup>Погодін А.І., к.х.н., доц.; <sup>2</sup>Філеп М.Й., к.х.н., доц. ; <sup>1</sup>Шендер І.О., PhD., с.н.с.; <sup>1</sup>Малаховська Т.О., к.х.н., с.н.с.; <sup>2</sup>Молнар К.А., асист.; <sup>1</sup>Кохан О.П., к.х.н., доц.

# ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ У СИСТЕМІ Ад<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I – Ад<sub>7</sub>SiS<sub>5</sub>I

<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: artempogodin88@gmail.com

Аргіродити – представники складних халькогенідів із тетраедричною щільною упаковкою, для яких типовою ознакою є значна розупорядкованість катіонної підгратки. Це зумовлює високу рухливість іонів, а відтак представники аргіродитів відносяться до перспективних суперіонних та термоелектричних матеріалів. Сплави системи Ag<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I – Ag7SiS5I одержано сплавлянням у вакуумованих кварцових ампулах четверних галогенсульфідів у відповідних стехіометричних співвідношеннях. Максимальна температура синтезу становила 1223 К. Одержані полікристалічні зразки досліджували методами ДТА та РФА. На основі одержаних результатів встановлено фізико-хімічну взаємодію у системі  $Ag_6PS_5I - Ag_7SiS_5I$  та побудовано відповідну діаграму стану. Система  $Ag_6PS_5I - Ag_7SiS_5I$  є квазібінарною у температурному інтервалі існування фази Ag<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I. Перевальна точка має координати: 6 мол.% Ад<sub>7</sub>SiS<sub>5</sub>I, 1035 К. Дифрактограми досліджуваних сплавів характеризуються однією системою рефлексів, що є типовою для аргіродитів з просторовою групою F-43m. Концентраційна залежність параметрів гратки є лінійною. Таким чином, підсолідусна частина характеризується формуванням неперервних рядів твердих розчинів зі структурою аргіродиту.

Ключові слова: аргіродити; діаграма стану; тверді розчини; фазовий аналіз

Аргіродити – представники складних халькогенідів із тетраедричною щільною упаковкою. Сполуки структурою зi аргіродиту завжди утворені на основі двох катіонів, що входять до різних підґраток: координовані халькогенами багатозарядні Me<sup>n+</sup> формують аніонний каркас, а однозарядні Ме<sup>+</sup> – відповідно, катіонний каркас i розташовуються наявних y тетраедричних пустотах [1-3]. Зa упорядкуванням катіонного каркасу всі аргіродити можна розділити на два класи: розупорядковані яких позиції y однозарядних катіонів частково € заповненими та статистично розміщеними  $(\Pi\Gamma)$ F-43m [4,5]) та упорядковані – коефіцієнт зайнятості позицій усіх Ме+ катіонів є рівним 1 [6,7]. Найбільша увага приділяється розупорядкованим аргіродитам, оскільки, через особливості їх структури, для них типовою є висока рухливість іонів та так звана «liquid-like» (або ж «рідиноподібна») поведінка [8,9]. Сульфіди показують відміну Li<sup>+</sup> and Ag<sup>+</sup> – іонну провідність у твердому стані на рівні  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  См/см [10,11] та є перспективними суперіонними матеріалами. Тернарні селеніди та телуриди срібла, у свою чергу, характеризуються дуже низькою фононною теплопровідністю та є новітніми термолектричними матеріалами, що досягають значень добротності ZT = 1.5 [7,12].

А $g_6PS_5I$  характеризується інконгруентим характером плавлення та утворюється за реакцією: L+A $g_2S \leftrightarrow Ag_6PS_5I$ (987 K) [13]. Сполука A $g_7SiS_5I$  плавляться конгруентно при 1176 K [13]. Обидва четверні аргіродити, A $g_6PS_5I$  та A $g_7SiS_5I$ , кристалізуються у кубічній сингонії з просторовою групою (ПГ) F-43m, Z=4 та параметрами елементарної комірки a=10.4745 Å [14] і 10.6543 Å [11], відповідно. Для покращення та контрольованої

зміни функціональних параметрів

індивідуальних аргіродитів використовують формування твердих розчинів [15]. Тому, метою даної роботи є дослідження фізикохімічної взаємодії у системі Ag<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I – Ag<sub>7</sub>SiS<sub>5</sub>I.

### Експериментальна частина

Сплави системи Ag<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I – Ag<sub>7</sub>SiS<sub>5</sub>I одержували сплавлянням у вакуумованих кварцових ампулах четверних галогенсульфідів відповідних У стехіометричних співвідношеннях. Синтез вихідних Ag<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I, Ag<sub>7</sub>SiS<sub>5</sub>I здійснювали з елементарних компонентів високої чистоти Ag (99.995%), Si (99.9999%), P (99.9999%), S (99.999%) та попередньо синтезованого AgI взятих у необхідних кількостях. Детально режим синтезу Ag<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I, Ag<sub>7</sub>SiS<sub>5</sub>I описано у [13], Максимальна температура синтезу сплавів системи Ag<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I – Ag<sub>7</sub>SiS<sub>5</sub>I становила 1223 К, з витримкою при цій температурі протягом 3 діб. Температура відпалу складала 733 К з витримкою протягом 7 діб. сплавів Охолодження до кімнатної температури здійснювали у режимі вимкнутої печі. Одержані сплави системи Ag<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I – Ag<sub>7</sub>SiS<sub>5</sub>I досліджували методами диференційного термічного (ДTA, комбінована Pt/PtRh термопара) та рентгенівського фазового (РФА, порошковий ДРОН-4.07, дифрактометр CuKa-Ni-фільтр, випромінювання, ліапазон сканування кутів  $10^{\circ} \le 2\theta \le 60^{\circ}$  із кроком  $\Delta 2\theta =$ 0.02°, експозиція 0,5 с) аналізів.

## Результати

Експериментальні криві ДТА сплавів системи Ag<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I – Ag<sub>7</sub>SiS<sub>5</sub>I характеризуються декількома ендотермічними ефектами на кривих нагріву та охолодження. Для сплавів у концентраційному інтервалі 0 – 75 мол.% Ag<sub>7</sub>SiS<sub>5</sub>I спостерігається два ефекти, а для сплавів 80-100 мол.% Ag<sub>7</sub>SiS<sub>5</sub>I – один ефект.

Дифрактограми вихідних  $Ag_6PS_5I$  та  $Ag_7SiS_5I$  добре узгоджуються з літературними даними [11, 14]. Встановлено, що всі сплави системи  $Ag_6PS_5I - Ag_7SiS_5I \in$ однофазними (Рис. 1). Дифрактограми досліджуваних зразків містять лише одну систему рефлексів, що відповідає кубічній гранецентрованій гратці F-43m. Для сплавів системи  $Ag_6PS_5I - Ag_7SiS_5I$  характерним є поступове зміщення дифракційних піків (Рис. 2), що представлено для найбільш інтенсивного піку (222), та є індикатором утворення твердих розчинів.

Використовуючи програму Expo2014 [16], здійснено індексацію дифрактограм та розраховано параметри решітки одержаних зразків. Встановлено, що параметри ґратки у системі Ag<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I – Ag<sub>7</sub>SiS<sub>5</sub>I змінюються лінійно (Рис. 3).



Рис. 1. Дифрактограми системи Ag<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I-Ag<sub>7</sub>SiS<sub>5</sub>I.

На основі даних ДТА та РФА побудовано діаграму стану системи Ag<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I -Ag<sub>7</sub>SiS<sub>5</sub>I (Рис. 4). Внаслідок інконгруентного характеру плавлення фази Ag<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I досліджуваний переріз є квазібінарним лише у її температурному інтервалі існування. Переріз Ag<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I–Ag<sub>7</sub>SiS<sub>5</sub>I перетинає поля первинної кристалізації фаз з конгруентним характером плавлення Ag<sub>2</sub>S та Ag<sub>7</sub>SiS<sub>5</sub>I. Гілки їх первинних виділень перетинаються у перевальній точці з координатами: 6 мол.% Ад<sub>7</sub>SiS<sub>5</sub>I, 1035 К. У підсолідусній частині спостерігається утворення неперервного ряду твердих розчинів (НРТР) Ag<sub>6+x</sub>P<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>S<sub>5</sub>I.

-24-



**Рис. 2.** Зміна положення дифракційного піку (222) у системі Ag<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I–Ag<sub>7</sub>SiS<sub>5</sub>I.



системі Ag<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I–Ag<sub>7</sub>SiS<sub>5</sub>I.

Таким чином, незважаючи на відносно велику різницю у розмірах іонів, що заміщуються,  $\Delta r(P^{5+}-Si^{4+}) = 34.6\% (r[P^{5+}] = 0.17$  Å,  $r[Si^{4+}] = 0.26$  Å[17]), близькість значень електронегативності цих елементів ( $\chi[Si] = 1,90$  та  $\chi[P] = 2,19$  [18],  $\Delta \chi = 13.2\%$ ) та параметрів гратки досліджуваних фаз ( $\Delta a = 1.9\%$ ) зумовлюють утворення НРТР.



Рис. 4. Діаграма стану системи  $Ag_6PS_5I-Ag_7SiS_5I$ .

#### Висновки

Сплави системи Ag<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I – Ag<sub>7</sub>SiS<sub>5</sub>I сплавлянням стехіометричних одержано кількостей четверних сполук Ag<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I та Ад<sub>7</sub>SiS<sub>5</sub>I у вакуумі. Методами ДТА та РФА досліджено фізико-хімічну взаємодію у системи Ag<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I – Ag<sub>7</sub>SiS<sub>5</sub>I. Встановлено, що переріз Ag<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I – Ag<sub>7</sub>SiS<sub>5</sub>I є частково квазібінарним у температурному інтервалі існування фази Ag<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I. У підсолідусній частині спостерігається утворення неперервних рядів твердих розчинів зі структурою аргіродиту (ПГ F-43m).

#### Список використаних джерел

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. Hanghofer I., Brinek M., Eisbacher S.L., Bitschnau B., Volck M., Hennige V., Hanzu I., Rettenwander D., Wilkening H.M.R. Substitutional disorder: structure and ion dynamics of the argyrodites Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl, Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br and Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019, 21, 8489–8507. Doi: 10.1039/C9CP00664H.

4. Rao R.P., Adams S. Studies of lithium argyrodite solid electrolytes for all-solid-state batteries. *Phys. Status Solidi A.* 2011, 208, 1804–1807. Doi: 10.1002/pssa.201001117.

5. Hanghofer I., Gadermaier B., Wilkening H.M.R. Fast rotational dynamics in argyrodite-type Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X -25-

(X: Cl, Br, I) as seen by 31P nuclear magnetic relaxation—on cation–anion coupled transport in thiophosphates. *Chem. Mater.* 2019, 31, 4591–4597. Doi: 10.1021/acs.chemmater.9b01435.

6. Krebs B., Mandt J. Zur Kenntnis des Argyrodit-Strukturtyps: Die Kristallstruktur von  $Ag_8SiS_6$  / The Argyrodite Structure Type: The Crystal Structure of  $Ag_8SiS_6$ . Z. Naturforsch B., 1977, 32, 373–379. Doi: 10.1515/znb-1977-0404.

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

8. Liu J.Y., Chen L., Wu L.M. Ag<sub>9</sub>GaSe<sub>6</sub>: highpressure-induced Ag migration causes thermoelectric performance irreproducibility and elimination of such instability. *Nat Commun.* 2022, 13, 2966. Doi: 10.1038/s41467-022-30716-7.

9. Wang Y., Bazak J.D., Zhou L., Zhang Q., Singh B., Nazar L.F. Liquid-like solid-state diffusion of lithium ions in super-halide-rich argyrodite. *Cell Rep. Phys. Sci.* 2024, 5, 102314. Doi: 10.1016/j.xcrp.2024.102314.

10. Beeken R.B., Garbe J.J., Gillis J.M., Petersen N.R., Podoll, B.W., Stoneman M.R. Electrical conductivities of the Ag<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X and the Cu<sub>6</sub>PSe<sub>5</sub>X (X=Br, I) argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids.* 2005. 66, 882–886. Doi: 10.1016/j.jpcs.2004.10.010.

11. Laqibi M., Cros B., Peytavin S., Ribes M. New silver superionic conductors Ag7XY5Z (X = Si, Ge, Sn; Y = S, Se; Z = Cl, Br, I)–synthesis and electrical studies. *Solid State Ionics*. 1987, 23, 21–26. Doi: 10.1016/0167-2738(87)90077-4.

12. Lin S., Li W., Bu Z., Shan B., Pei Y. Thermoelectric p-Type  $Ag_9GaTe_6$  with an

Стаття надійшла до редакції: 30.04.2025 Прийняття до друку після рецензування: 05.06.2025 Публікація: 01.07.2025

PHYSICO-CHEMICAL INTERACTION IN THE Ag6PS5I - Ag7SiS5I SYSTEM

## <sup>1</sup>Pogodin A.I., <sup>2</sup>Filep M.J., <sup>1</sup>Shender I.O., <sup>1</sup>Malakhovska T.O., <sup>2</sup>Molnar K.A., <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 artempogodin88@gmail.com

Argyrodites are representatives of complex chalcogenides with tetrahedral dense packing, which are characterized by a significant disorder of the cationic sublattice. This leads to high ion mobility, and, therefore, representatives of the argyrodite family are promising superionic and thermoelectric materials. The alloys of the Ag<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I–Ag<sub>7</sub>SiS<sub>5</sub>I system were obtained by fusing quaternary compounds in evacuated quartz ampoules in the appropriate stoichiometric ratios. The maximum synthesis temperature was 1223 K. The obtained polycrystalline samples were studied by DTA and XRD methods. Based on the obtained results, the physico-chemical interaction in the Ag<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I–Ag<sub>7</sub>SiS<sub>5</sub>I

Intrinsically Low Lattice Thermal Conductivity. *ACS Appl. Energy Mater.* 2020, 3, 1892–1898. DOI: 10.1021/acsaem.9b02330.

13. Погодін А.І., Філеп М.Й., Шендер І.О., Кохан О.П., Студеняк І.П. Взаємодія у системах Ag<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I–Ag<sub>7</sub>GeS<sub>5</sub>I та Ag<sub>7</sub>GeS<sub>5</sub>I–Ag<sub>7</sub>SiS<sub>5</sub>I *Наук.* вісник Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія. 2021, 1(45), 42–46. Doi: 10.24144/2414-0260.2021.1.42-46.

14. 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  $Ag_6PS_5I$  single crystal. *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* 2021, 24(1), 26–33. Doi: 10.15407/spqeo24.01.026.

15. 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  $Li_{6+x}P_{1-x}Ge_xS_5I$  for all-solid-state batteries. *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 16330–16339. Doi: 10.1021/jacs.8b10282.

16. 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.

17. 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.

18. Lang P.F. Revisiting electronegativity and electronegativity scales. *J. Chem. Educ.* 2025, 102, 424–429. Doi: 10.1021/acs.jchemed.4c01353.

ISSN 2414-0260

-26-

system has been established and the corresponding phase diagram was constructed. The  $Ag_6PS_5I-Ag_7SiS_5I$  system is quasi-binary in the temperature range of the  $Ag_6PS_5I$  phase. The transition point has the coordinates: 6 mol.%  $Ag_7SiS_5I$ , 1035 K. The powder patterns of the studied alloys are characterized by a single system of diffraction reflexes, which is typical for argyrodites with the space group F-43m. The compositional dependence of the lattice parameters is linear. Thus, the sub-solidus part is characterized by the formation of continuous series of solid solutions with an argyrodite structure.

Keywords: argyrodites; single crystals; electrical conductivity; 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. Hanghofer I., Brinek M., Eisbacher S.L., Bitschnau B., Volck M., Hennige V., Hanzu I., Rettenwander D., Wilkening H.M.R. Substitutional disorder: structure and ion dynamics of the argyrodites Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl, Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br and Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019, 21, 8489–8507. Doi: 10.1039/C9CP00664H.

4. Rao R.P., Adams S. Studies of lithium argyrodite solid electrolytes for all-solid-state batteries. *Phys. Status Solidi A*. 2011, 208, 1804-1807. Doi: 10.1002/pssa.201001117.

5. Hanghofer I., Gadermaier B., Wilkening H.M.R. Fast rotational dynamics in argyrodite-type Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X (X: Cl, Br, I) as seen by 31P nuclear magnetic relaxation—on cation–anion coupled transport in thiophosphates. *Chem. Mater.* 2019, 31, 4591–4597. Doi: 10.1021/acs.chemmater.9b01435.

6. Krebs B., Mandt J. Zur Kenntnis des Argyrodit-Strukturtyps: Die Kristallstruktur von Ag<sub>8</sub>SiS<sub>6</sub> / The Argyrodite Structure Type: The Crystal Structure of Ag<sub>8</sub>SiS<sub>6</sub>. Z. Naturforsch B., 1977, 32, 373–379. Doi: 10.1515/znb-1977-0404.

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

8. Liu J.Y., Chen L., Wu L.M. Ag<sub>9</sub>GaSe<sub>6</sub>: high-pressure-induced Ag migration causes thermoelectric performance irreproducibility and elimination of such instability. *Nat Commun.* 2022, 13, 2966. Doi: 10.1038/s41467-022-30716-7.

9. Wang Y., Bazak J.D., Zhou L., Zhang Q., Singh B., Nazar L.F. Liquid-like solid-state diffusion of lithium ions in super-halide-rich argyrodite. *Cell Rep. Phys. Sci.* 2024, 5, 102314. Doi: 10.1016/j.xcrp.2024.102314.

10. Beeken R.B., Garbe J.J., Gillis J.M., Petersen N.R., Podoll, B.W., Stoneman M.R. Electrical conductivities of the Ag<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X and the Cu<sub>6</sub>PSe<sub>5</sub>X (X=Br, I) argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids.* 2005. 66, 882–886. Doi: 10.1016/j.jpcs.2004.10.010.

11. Laqibi M., Cros B., Peytavin S., Ribes M. New silver superionic conductors Ag7XY5Z (X = Si, Ge, Sn; Y = S, Se; Z = Cl, Br, I)–synthesis and electrical studies. *Solid State Ionics*. 1987, 23, 21–26. Doi: 10.1016/0167–2738(87)90077–4.

12. Lin S., Li W., Bu Z., Shan B., Pei Y. Thermoelectric p-Type Ag<sub>9</sub>GaTe<sub>6</sub> with an Intrinsically Low Lattice Thermal Conductivity. *ACS Appl. Energy Mater.* 2020, 3, 1892–1898. DOI: 10.1021/acsaem.9b02330.

13. Pogodin A.I., Filep M.J., Shender I.O., Kokhan O.P., Studenyak I.P. Vzaiemodiia u systemakh Ag<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I–Ag<sub>7</sub>GeS<sub>5</sub>I ta Ag<sub>7</sub>GeS<sub>5</sub>I–Ag<sub>7</sub>SiS<sub>5</sub>I *Nauk. visnyk Uzhhorod. un-tu. Ser. Khimiia.* 2021, 1(45), 42–46. Doi: 10.24144/2414-0260.2021.1.42-46.

14. 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 Ag<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I single crystal. *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* 2021, 24(1), 26–33. Doi: 10.15407/spqe024.01.026.

15. 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 Li<sub>6+x</sub>P<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>S<sub>5</sub>I for all-solid-state batteries. *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 16330–16339. Doi: 10.1021/jacs.8b10282.

16. 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.

17. 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.

18. Lang P.F. Revisiting electronegativity and electronegativity scales. J. Chem. Educ. 2025, 102, 424–429. Doi: 10.1021/acs.jchemed.4c01353.