

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

¹Погодін А.І., к.х.н., доц.  0000-0002-2430-3220;²Філеп М.Й., к.х.н., доц.  0000-0001-7017-5437;¹Шендер І.О., PhD., с.н.с.  0000-0003-1687-3634;¹Малаховська Т.О., к.х.н., с.н.с.  0000-0001-7309-4894;²Молнар К.А., асист.  0000-0001-8065-380X;¹Стасюк Ю.Ю., асп.  0009-0006-5587-4081;¹Кохан О.П., к.х.н., доц.  0000-0003-1534-6779.

СИНТЕЗ ТА ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ У СИСТЕМІ $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$

¹ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000,
м. Ужгород, вул. Підгірна 46;²Закарпатський угорський університет ім. Ф. Ракоці II, 90202,
м. Берегово, пл. Кошута, 6;
e-mail: artempogodin88@gmail.com

Монокристалічні матеріали становлять основу сучасної високотехнологічної індустрії, виступаючи у якості робочих елементів у критично важливих системах. Фізичні властивості монокристалів, які є наслідком їхньої впорядкованої структури, роблять їх незамінними для застосувань, де ключовою є анізотропія властивостей або мінімізація дефектів, таких як границі зерен. Розвиток твердотільної іоніки вимагає створення твердих електролітів, здатних забезпечувати високу рухливість катіонів при кімнатній температурі. У цьому контексті срібловмісні аргіродити постають як один із перспективних класів інноваційних матеріалів. Для дослідження обрано сполуки $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$, що кристалізуються у ПГ F-43m з близькими параметрами ґратки. Синтез сплавів твердих розчинів складу $\text{Ag}_{7-x}\text{P}_x\text{Si}_{1-x}\text{S}_5\text{I}$ ($x = 0.25; 0.50; 0.75$) проводили методом однотемперного синтезу з вихідних $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$. Для встановлення температурного режиму вирощування монокристалів твердих розчинів $\text{Ag}_{7-x}\text{P}_x\text{Si}_{1-x}\text{S}_5\text{I}$ використано діаграму стану системи $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$. Вирощування кристалів здійснено методом вертикальної зонної кристалізації з розчину-розплаву. В результаті одержано монокристали $\text{Ag}_{7-x}\text{P}_x\text{Si}_{1-x}\text{S}_5\text{I}$ ($x = 0.25; 0.50; 0.75$) розміром $d = 12$ мм та $l = 30$ мм. Методом Рітвельда встановлено кристалічну будову твердих розчинів. Встановлено, що монокристали твердих розчинів $\text{Ag}_{7-x}\text{P}_x\text{Si}_{1-x}\text{S}_5\text{I}$ кристалізуються у ПГ F-43m і є ізоструктурними до вихідних тетрарних сполук. Концентраційна зміна параметрів решітки вирощених твердих розчинів є лінійною. Гетеровалентне катіонне $\text{P}^{+5} \leftrightarrow \text{Si}^{+4}$ заміщення відбувається за механізмом компенсації заряду $\text{P}^{+5} + \square \leftrightarrow \text{Si}^{+4} + \text{Ag}^+$, що призводить до утворення позицій Ag з частковим коефіцієнтом заповнення.

Ключові слова: аргіродити; ріст кристалів; тверді розчини; кристалічна структура

Монокристалічні матеріали є основою сучасної високотехнологічної промисловості, виступаючи у якості робочих елементів у критично важливих системах (комунікаційні системи, оптичні прилади). Фізичні властивості монокристалів, які є наслідком їхньої майже ідеальної, впорядкованої структури, роблять їх незамінними для застосувань, де ключовою є анізотропія

властивостей або мінімізація дефектів, таких як границі зерен [1].

Розвиток твердотільної іоніки вимагає створення твердих електролітів, здатних забезпечувати високу рухливість катіонів при кімнатній температурі [2,3]. У цьому контексті срібловмісні аргіродити постають як один із перспективних класів інноваційних матеріалів враховуючи їх високі значення йонної провідності [4-6] та стійкість до

хімічної деградації у вологих умовах [7]. Аргіродити є широким класом сполук, родоначальником якого є мінерал Ag_8GeS_6 . Вони належать до тетраедрично щільно упакованих фаз і об'єднуються подібною кристалічною структурою. Структурують елементами є тетраедри, сформовані на основі багатозарядних елементів (наприклад, Ge^{4+} , P^{5+}) та халькогенів (S^{2-} , Se^{2-}) [8-10]. Ці тетраедри утворюють жорсткий аніонний каркас. Ключ до функціональності аргіродитів лежить у катіонній підрешітці. Однозарядні катіони срібла (Ag^+) розташовуються у пустотах, утворених між даними тетраедрами. Характерною рисою структури аргіродитів є те, що заповнюваність кристалографічних позицій однозарядними катіонами зазвичай є меншою одиниці [8-10]. Це призводить до утворення розупорядкованої катіонної підрешітки, яка, по суті, є провідним середовищем для йонів срібла.

Срібловмісні аргіродити демонструють високі значення йонної провідності, аномально низьку теплопровідність та менші значення ширини забороненої зони, що відносить їх до перспективних твердотільних провідників [4,5,10], термоелектриків [11], а також матеріалів для фотоелементів [12]. Наприклад, такі сполуки, як $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{Br}$ та $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$, демонструють Арреніусівську поведінку провідності з низькими енергіями активації $E_a \approx 0.23$ eV [4,5,10], що свідчить про високу рухливість йонів срібла.

Для дослідження обрано сполуки $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$, що кристалізуються у однаковій ПГ F-43m з близькими параметрами ґратки $a=10.4745$ Å [10] та 10.6543 Å [13]. Це зумовлює наявність неперервних рядів твердих розчинів зі структурою аргіродиту у системі $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ [14].

Характер плавлення сполук $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ є різним. В той час як $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ характеризується конгруентним характером плавлення при 1176 K, то $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ утворюється за перитектичною реакцією: $\text{L} + \text{Ag}_2\text{S} \leftrightarrow \text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ при 987 K [15].

Метою даної роботи є встановлення оптимальних технологічних режимів вирощування якісних монокристалів твердих розчинів у системі $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$.

Експериментальна частина

Синтез сплавів твердих розчинів складу $\text{Ag}_{7-x}\text{P}_x\text{Si}_{1-x}\text{S}_5\text{I}$ ($x = 0.25; 0.50; 0.75$) проводили методом одотемперного синтезу з вихідних $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ взятих у відповідних стехіометричних співвідношеннях у вакуумованій до 0.13 Па кварцевих ампулах. Вихідні $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$, $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ синтезували з елементарних компонентів високої чистоти Ag (99.995%), Si (99.9999%), P (99.9999%), S (99.999%) та бінарного AgI взятих у необхідних кількостях згідно методики описаної у [15].

Повноту проходження синтезу у полікристалічних сплавах $\text{Ag}_{7-x}\text{P}_x\text{Si}_{1-x}\text{S}_5\text{I}$ встановлювали методами РФА (дифрактометр AXRD Benchtop, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, Ni-фільтр, діапазон сканування кутів $10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$, 0.5 с експозиція) та ДТА (комбінована Pt/PtRh термopара, стандарт - Al_2O_3). Кристалічну структуру кристалів твердих розчинів $\text{Ag}_{7-x}\text{P}_x\text{Si}_{1-x}\text{S}_5\text{I}$ встановлювали методом РФА (1 с експозиція) з використанням методу Рітвельда, реалізованого у програмі EXPO 2014 [16]. Візуалізацію структури здійснено у програмі VESTA 3.5.7 [17].

Результати

Дифрактограми досліджуваних сплавів твердих розчинів $\text{Ag}_{7-x}\text{P}_x\text{Si}_{1-x}\text{S}_5\text{I}$ характеризуються наявністю лише однієї системи рефлексів, що відповідає ПГ F-43m. Дифракційні піки бінарного AgI та інших проміжних фаз не зафіксовано. Результати термічно аналізу добре узгоджуються з діаграмою стану системи $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$. Отримані результати вказують гомогенність синтезованих сплавів.

Для встановлення температурного режиму вирощування монокристалів твердих розчинів $\text{Ag}_{7-x}\text{P}_x\text{Si}_{1-x}\text{S}_5\text{I}$ використано діаграму стану системи $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$. Вирощування кристалів здійснено методом вертикальної зонної кристалізації з розчину-розплаву. Температура зони розплаву становила ~ 50 K вище за температуру кривих ліквідусу. Температура зони відпаду становила $\sim 2/3$ від температури кристалізації (лінії солідусу).

Вирощування монокристалів твердих розчинів складу $\text{Ag}_{7-x}\text{P}_x\text{Si}_{1-x}\text{S}_5\text{I}$ здійснювали у чотири етапи: (а) процес гомогенізації

розплаву протягом 24 год; (б) формування кристалічного зародку методом збірної рекристалізації (48 год), (в) ріст монокристалу шляхом переміщення фронту кристалізації ($v = 0.5$ мм/год) та (г) відпал монокристалу (72 год) та (д) охолодження монокристалу до кімнатної температури ($v = 5$ К/год).

Фазовий аналіз (Рис.1) монокристалів $\text{Ag}_{7-x}\text{P}_x\text{Si}_{1-x}\text{S}_5\text{I}$ ($x = 0.25; 0.50; 0.75$) показав наявність однієї системи ліній, що узгоджується з дифрактограмами вихідних

сполук і відповідає кубічній ПГ F-43m. Для монокристалів $\text{Ag}_{7-x}\text{P}_x\text{Si}_{1-x}\text{S}_5\text{I}$ спостерігається поступове зміщення дифракційних піків (виноска до Рис.1), що є характерним при утворенні твердих розчинів. Як приклад представлено зміщення найінтенсивнішого дифракційного піку (222).

Кристалічні структури вихідних сполук $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ використовувались як структурні моделі при аналізі методом Рітвельда.

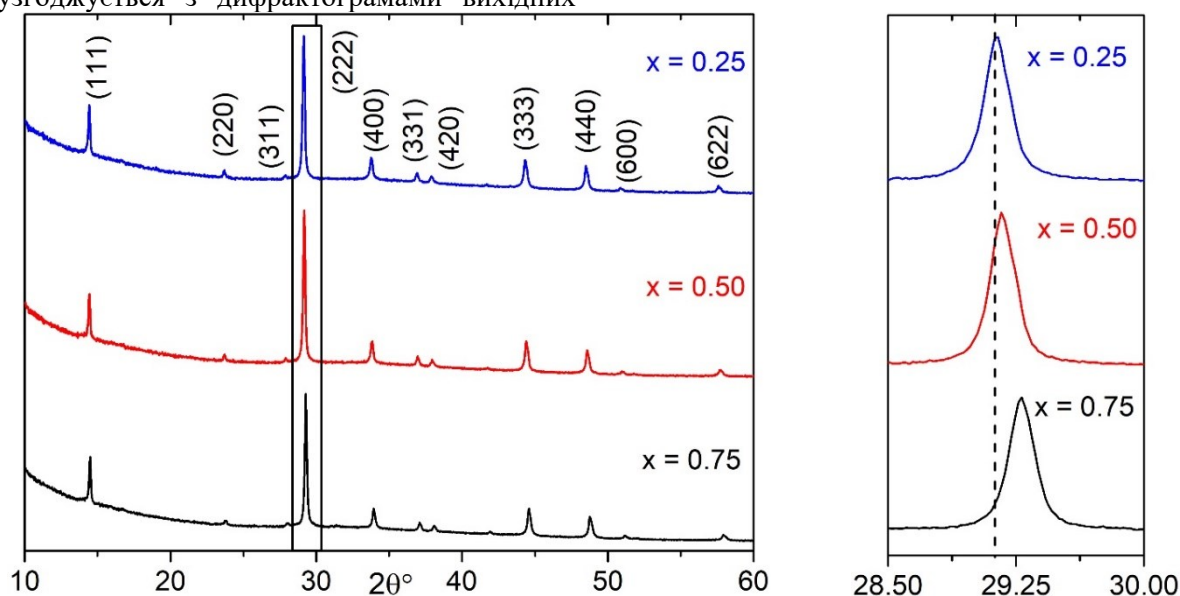


Рис.1. Дифрактограми твердих розчинів $\text{Ag}_{7-x}\text{P}_x\text{Si}_{1-x}\text{S}_5\text{I}$. Виноска показує концентраційну зміну положення дифракційного піку.

В результаті встановлено кристалічну структуру твердих розчинів $\text{Ag}_{7-x}\text{P}_x\text{Si}_{1-x}\text{S}_5\text{I}$ ($x = 0.25; 0.50; 0.75$). Встановлено, що монокристали $\text{Ag}_{7-x}\text{P}_x\text{Si}_{1-x}\text{S}_5\text{I}$ ($x = 0.25; 0.50; 0.75$) кристалізуються у ПГ F-43m з подібними значеннями параметрів ґратки (Рис.2). Концентраційна зміна параметрів решітки вирощених твердих розчинів $\text{Ag}_{7-x}\text{P}_x\text{Si}_{1-x}\text{S}_5\text{I}$ ($x = 0.25; 0.50; 0.75$) є лінійною (Рис.2).

Внаслідок гетеровалентного катіонного $\text{P}^{+5} \leftrightarrow \text{Si}^{+4}$ заміщення відбувається виникнення у кристалічній структурі спільної позиції (P/Si), яка тетраедрично координувана атомами сульфуру, що показано на прикладі твердого розчину $x = 0.50$ (Рис.3 а).

Заміщення відбувається за механізмом компенсації заряду $\text{P}^{+5} + \square \leftrightarrow \text{Si}^{+4} + \text{Ag}^+$, що призводить до утворення позицій Ag з частковим коефіцієнтом заповнення. В свою

чергу, дані атоми срібла координовані атомами сульфуру та йоду, які у кристалічній структурі формують подвоєні тетраедри $[\text{S}_3\text{I}_2]$ (Рис.3 б).

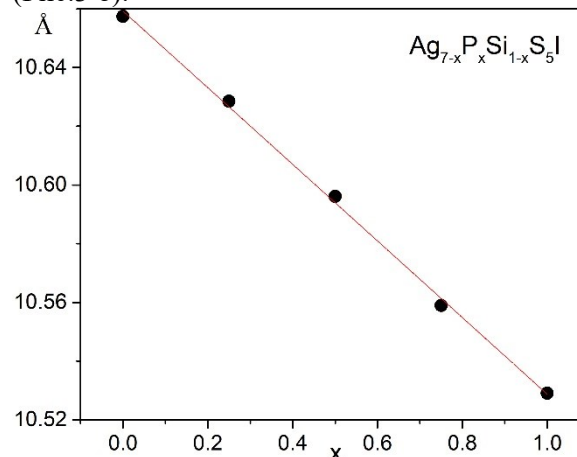


Рис.2. Концентраційна залежність параметрів ґратки твердих розчинів $\text{Ag}_{7-x}\text{P}_x\text{Si}_{1-x}\text{S}_5\text{I}$. Лімітуючі значення наведені з літературних даних [10, 13].

Таким чином тверді розчини $\text{Ag}_{7-x}\text{P}_x\text{Si}_{1-x}\text{S}_5\text{I}$ кристалізується у структурі аргіродиту і є ізоструктурними до вихідних

тетрарних $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ (ПГ F-43m) [10] та $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ (ПГ F-43m) [13].

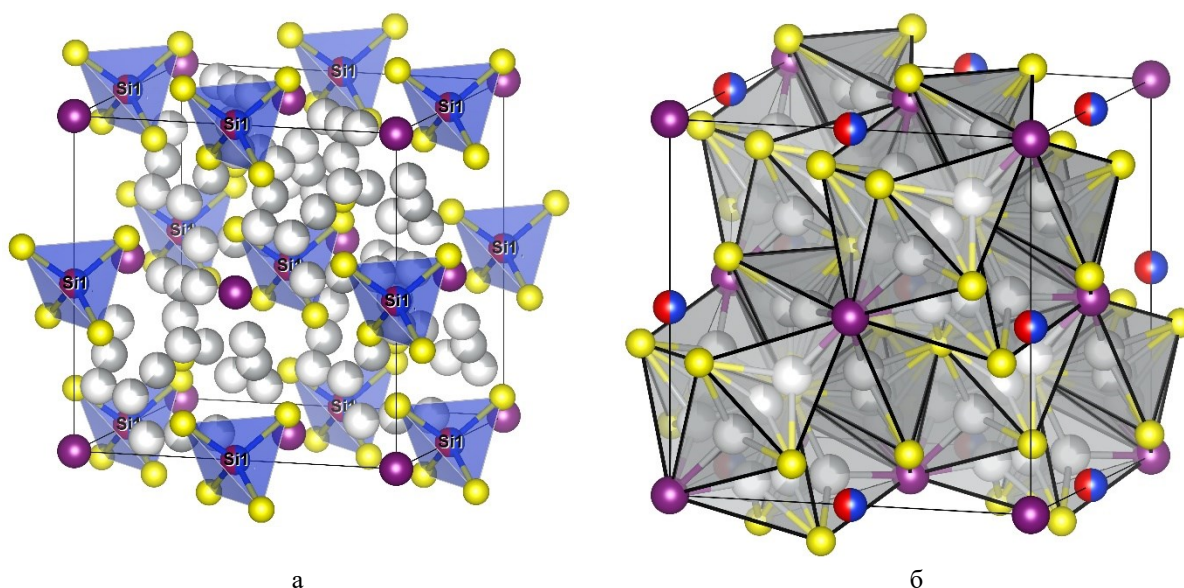


Рис.3. Елементарна комірка твердого розчину $\text{Ag}_{6.5}\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{S}_5\text{I}$ з вказаними тетраедрами $[(\text{P/Si})\text{S}_4]$ (а) та подвоєними тетраедрами $[\text{S}_3\text{I}_2]$ (б). (Позначення атомів: I – фіолетовий, S – жовтий, Si – синій, P – червоний, Ag – сірий).

Наявність позицій Ag з частковим коефіцієнтом заповнення є сприятливим фактором для зростання ефективності йонного транспорту.

Висновки

Тверді розчини складу $\text{Ag}_{7-x}\text{P}_x\text{Si}_{1-x}\text{S}_5\text{I}$ ($x = 0.25; 0.50; 0.75$) синтезовано з розплаву сплавленням стехіометричних кількостей кількостей $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$. На основі діаграми стану системи $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ розроблено близькі до оптимальних режими вирощування монокристалів $\text{Ag}_{7-x}\text{P}_x\text{Si}_{1-x}\text{S}_5\text{I}$. Вирощування кристалів здійснено методом вертикальної зонної кристалізації з розчину-розплаву. Методом Рітвельда встановлено кристалічну структуру твердих розчинів $\text{Ag}_{7-x}\text{P}_x\text{Si}_{1-x}\text{S}_5\text{I}$ ($x = 0.25; 0.50; 0.75$). Встановлено, що тверді розчини $\text{Ag}_{7-x}\text{P}_x\text{Si}_{1-x}\text{S}_5\text{I}$ кристалізується у ПГ F-43m є ізоструктурним до вихідних тетрарних аргіродитів $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$.

Список використаних джерел

1. Milisavljevic I., Wu Y. Current status of solid-state single crystal growth. *BMC Mat.* 2020, 2. 2. Doi: 10.1186/s42833-020-0008-0.

2. Kim S., Yamaguchi S., Elliott J.A. Solid-State Ionics in the 21st Century: Current Status and Future Prospects. *MRS Bulletin.* 2009, 34. 900–906. Doi: 10.1557/mrs2009.211.

3. Liang J., Li X., Wang C., Kim J.T., Yang R., Wang J., Sun X. Current Status and Future Directions in Environmental Stability of Sulfide Solid-State Electrolytes for All-Solid-State Batteries. *Energy Mater Adv.* 2023, 4. 0021. Doi: 10.34133/energymatadv.0021.

4. 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.

5. 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.

6. 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.* 2025, 1(50). 27–32. Doi: 10.24144/2414-0260.2023.2.27-32.

7. Kimura T., Nakano T., Sakuda A., Tatsumisago M., Hayashi A. Crystal structure changes of thio-LISICON electrolytes in humid atmosphere. *J.*

- Ceram. Soc. Jpn.* 2023, 131. 166–171. Doi: 10.2109/jcersj2.23015.
8. 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.
9. Bindi L., Biagioni C. A crystallographic excursion in the extraordinary world of minerals: the case of Cu- and Ag-rich sulfosalts. *Acta Crystallogr. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 2018, 74. 527–538. Doi: 10.1107/S2052520618014452.
10. Studenyak I.P., Pogodin A.I., Filep M.J., Kokhan O.P., Symkanych O.I., Timko M., Korčanský 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.
11. Lin S., Li W., Pei Y. Thermally insulative thermoelectric argyrodites, *Mater. Today*. 2021, 48. 198–213. Doi: 10.1016/j.mattod.2021.01.007.
12. Boon-on P., Aragaw B.A., Lee C.-Y., Shi J.-B., Lee M.-W. Ag_8SnS_6 : a new IR solar absorber material with a near optimal bandgap. *RSC Adv.* 2018, 8. 39470–39476 Doi: 10.1039/C8RA08734B.
13. Cros B., Laqibi M., Peytavin S., Ribes M. Nouveaux conducteurs superioniques à l'argent $\text{Ag}_7\text{XS}_5\text{Z}$ ($\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ - $\text{Z}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Etude structurale - New silver superionic conductors $\text{Ag}_7\text{XS}_5\text{Z}$ ($\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ - $\text{Z}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). *Structural study Revue de Chimie Minerale.* 1986, 23(6). 796–80910.
14. Погодін А.І., Філеп М.Й., Шендер І.О., Малаховська Т.О., Молнар К.А., Кохан О.П. Фізико-хімічна взаємодія у системі $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія.* 2025, 1(53). 22–26. Doi: 10.24144/2414-0260.2025.1.22-26.
15. Погодін А.І., Філеп М.Й., Шендер І.О., Кохан О.П., Студеняк І.П. Взаємодія у системах $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ *Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія.* 2021, 1(45). 42–46. Doi: 10.24144/2414-0260.2021.1.42-46.
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. 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.

Стаття надійшла до редакції: 24.10.2025 р.

SYNTHESIS AND SINGLE CRYSTALS GROWTH OF SOLID SOLUTIONS IN THE $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ - $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ SYSTEM

¹Pogodin A.I., ²Filep M.J., ¹Shender I.O., ¹Malakhovska T.O.,
²Molnar K.A., ¹Stasyuk Yu.Yu. ¹Kokhan O.P.

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

²*Ferenc Rákóczi II Transcarpathian Hungarian University, Kossuth Sq. 6, 90200, Beregovo, Ukraine*

artempogodin88@gmail.com

Single-crystal materials are the basis of modern high-tech industry, acting as working elements in critical systems. The physical properties of single crystals, which are a consequence of their ordered structure, make them indispensable for applications where the anisotropy of properties or the minimization of defects, such as grain boundaries, is key. The development of solid-state ionics requires the creation of solid electrolytes capable of providing high cation mobility at room temperature. In this context, silver-containing argyrodites appear as one of the promising classes of innovative materials. The compounds $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ and $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$, which crystallize in the SG F-43m with similar lattice parameters, were chosen for the study. The synthesis of solid solution alloys of the composition $\text{Ag}_{7-x}\text{P}_x\text{Si}_{1-x}\text{S}_5\text{I}$ ($x = 0.25; 0.50; 0.75$) was carried out by the method of one-temperature synthesis from the initial $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ and $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$. To establish the temperature regime for growing single crystals of $\text{Ag}_{7-x}\text{P}_x\text{Si}_{1-x}\text{S}_5\text{I}$ solid solutions, the phase diagram of the $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ system was used. Crystal growth was carried out by the method of vertical zone directional crystallization from a solution-melt. As a result, single crystals of $\text{Ag}_{7-x}\text{P}_x\text{Si}_{1-x}\text{S}_5\text{I}$ ($x = 0.25; 0.50; 0.75$) with a size of

$d = 12$ mm and $l = 30$ mm were obtained. The crystal structure of the solid solutions was determined by the Rietveld method. It was established that single crystals of $\text{Ag}_{7-x}\text{P}_x\text{Si}_{1-x}\text{S}_5\text{I}$ solid solutions crystallize in SG F-43m and are isostructural to the initial quaternary compounds. The compositional change of the lattice parameters of the grown solid solutions is linear. Heterovalent cationic $\text{P}^{+5} \leftrightarrow \text{Si}^{+4}$ substitution occurs according to the charge compensation mechanism $\text{P}^{+5} + \square \leftrightarrow \text{Si}^{+4} + \text{Ag}^+$, which leads to the formation of Ag sites with a partial site occupancy.

Keywords: argyrodites; crystal growth; solid solutions; crystal structure

References

1. Milisavljevic I., Wu Y. Current status of solid-state single crystal growth. *BMC Mat.* 2020, 2. 2. Doi: 10.1186/s42833-020-0008-0.
2. Kim S., Yamaguchi S., Elliott J.A. Solid-State Ionics in the 21st Century: Current Status and Future Prospects. *MRS Bulletin*. 2009, 34. 900–906. Doi: 10.1557/mrs2009.211.
3. Liang J., Li X., Wang C., Kim J.T., Yang R., Wang J., Sun X. Current Status and Future Directions in Environmental Stability of Sulfide Solid-State Electrolytes for All-Solid-State Batteries. *Energy Mater Adv.* 2023, 4. 0021. Doi: 10.34133/energymatadv.0021.
4. 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.
5. 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.
6. Pogodin A.I., Filep M.Y., Zhukova Yu.P., Malakhovska T.O., Kokhan O.P. Krystalichna struktura ta elektrychna providnist monokystaliv $\text{Ag}_{7+x}(\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_6$ ($x = 0.1; 0.25$). *Nauk. visnyk Uzhhorod. un-tu. Ser. Khimiia*. 2025, 1(50). 27–32. Doi: 10.24144/2414-0260.2023.2.27-32.
7. Kimura T., Nakano T., Sakuda A., Tatsumisago M., Hayashi A. Crystal structure changes of thio-LISICON electrolytes in humid atmosphere. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2023, 131. 166–171. Doi: 10.2109/jcersj2.23015.
8. 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.
9. Bindi L., Biagioni C. A crystallographic excursion in the extraordinary world of minerals: the case of Cu- and Ag-rich sulfosalts. *Acta Crystallogr. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 2018, 74. 527–538. Doi: 10.1107/S2052520618014452.
10. 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.
11. Lin S., Li W., Pei Y. Thermally insulative thermoelectric argyrodites, *Mater. Today*. 2021, 48. 198–213. Doi: 10.1016/j.mattod.2021.01.007.
12. Boon-on P., Aragaw B.A., Lee C.-Y., Shi J.-B., Lee M.-W. Ag_8SnS_6 : a new IR solar absorber material with a near optimal bandgap. *RSC Adv.* 2018, 8, 39470–39476 Doi: 10.1039/C8RA08734B.
13. Cros B., Laqibi M., Peytavin S., Ribes M. Nouveaux conducteurs superioniques à l'argent $\text{Ag}_7\text{XS}_5\text{Z}$ ($\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ - $\text{Z}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Etude structurale - New silver superionic conductors $\text{Ag}_7\text{XS}_5\text{Z}$ ($\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ - $\text{Z}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). *Structural study Revue de Chimie Minerale*. 1986, 23(6). 796–80910.
14. Pogodin A.I., Filep M.Y., Shender I.O., Malakhovska T.O., Molnar K.A., Kokhan O.P. Fyzyko-khimichna vzaiemodiia u systemi $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$. *Nauk. visnyk Uzhhorod. un-tu. Ser. Khimiia*. 2025, 1(53). 22–26. (in Ukr.) Doi: 10.24144/2414-0260.2025.1.22-26.
15. Pogodin A.I., Filep M.Y., Shender I.O., Kokhan O.P., Studeniak I.P. Vzaiemodiia u systemakh $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ ta $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ – $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$. *Nauk. visnyk Uzhhorod. un-tu. Ser. Khimiia*. 2021, 1(45). 42–46. Doi: 10.24144/2414-0260.2021.1.42-46.
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. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimen-sional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* 2011, 44. 1272 – 1276. Doi: 10.1107/S0021889811038970.