




УДК 37.01+372.8+ 54.057+547.461.2

¹Погодін А.І., к.х.н., доц.,  0000-0002-2430-3220;¹Шендер І.О., PhD., с.н.с.,  0000-0003-1687-3634;²Філеп М.Й., к.х.н., доц.,  0000-0001-7017-5437;¹Малаховська Т.О., к.х.н., с.н.с.,  0000-0001-7309-4894;^{2,3}Молнар-Бабіля Д.І. к.х.н., доц.,  0000-0003-1063-013X;¹Стасюк Ю.Ю. асп.  0009-0006-5587-4081;¹Кохан О.П., к.х.н., доц.  0000-0003-1534-6779.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ МОНОКРИСТАЛІВ $\text{Ag}_{6.25}\text{P}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$ ТА $\text{Ag}_{6.75}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{S}_5\text{I}$

¹ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000,
м. Ужгород, вул. Підгірна 46;²Закарпатський угорський університет ім. Ф. Ракоці II, 90202,
м. Берегово, пл. Кошута, 6;³Мукачівський державний університет, 89600, м. Мукачево, вул. Ужгородська 26;
e-mail: artempogodin88@gmail.com

Сучасний розвиток енергетики зосереджений на впровадженні енергозберігаючих підходів через вдосконалення технологій зберігання енергії, де ключове місце посідають електрохімічні системи, зокрема літій-іонні акумулятори. Подальший прогрес у цій галузі пов'язаний із переходом до повністю твердотільних акумуляторів (ASSB), де заміна рідких електролітів твердими іонними провідниками дозволяє підвищити безпеку, енергоємність та термін експлуатації пристроїв. Дане дослідження присвячене одержанню та вивченню електричних параметрів монокристалів $\text{Ag}_{6.25}\text{P}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_{6.75}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{S}_5\text{I}$. Вирощування монокристалів здійснено методом спрямованої кристалізації з розплаву-розчину. Для встановлення оптимальних температурних режимів було використано метод диференціального термічного аналізу. В результаті отримано темно-сірі монокристали з металевим блиском діаметром 1.2 см. Рентгеноструктурний аналіз за методом Рітвельда встановив, що обидві фази кристалізуються у гранецентрованої просторовій групі F-43m ($Z = 4$) з параметрами елементарної комірки: $a = 10.549 \text{ \AA}$ ($\text{Ag}_{6.25}\text{P}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$) та $a = 10.604 \text{ \AA}$ ($\text{Ag}_{6.75}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{S}_5\text{I}$). Дослідження електричних параметрів монокристалів проводили методом імпедансної спектроскопії на плоскопаралельних зразках із золотими контактами. Одержані частотні залежності загальної електропровідності характеризуються зростанням значень при підвищенні частоти, що є характерним для іонних провідників. Підвищення температури від 20 до 110 °C призводить до суттєвого зростання провідності.

Ключові слова: аргіродити; монокристали; електрична провідність.

Вступ

Сьогодні розвиток енергетики зосереджений на впровадженні енергозберігаючих підходів через вдосконалення технологій зберігання енергії. Провідне місце в цій галузі посідають електрохімічні системи, зокрема літій-іонні акумулятори, які є найбільш поширеними завдяки компактності, високій ємності та швидкості заряджання [1,2]. Подальше

вдосконалення таких систем пов'язане з переходом до повністю твердотільних акумуляторів (all-solid-state batteries). Заміна рідких електролітів твердими іонними провідниками дозволяє підвищити безпеку пристроїв, збільшити їхню енергоємність та подовжити термін експлуатації [3]. Ефективність твердотільних систем залежить від характеристик твердих електролітів, які повинні мати високу іонну провідність, бути стабільними та витримувати механічні

навантаження. Наразі виділяють кілька груп таких матеріалів: оксидні (стійкі, але мають низьку провідність при кімнатній температурі) [5,6], полімерні (гнучкі, проте з недостатніми транспортними властивостями) [7] та сульфідні (висока провідність, чутливі до вологи) [8,9]. Останні вважаються найбільш перспективними, оскільки за рівнем іонної провідності вони наближаються до рідких електролітів. Серед сульфідних провідників особливу увагу привертають Ag-вмісні аргіродити, оскільки статистичний розподіл іонів Ag^+ у структурі забезпечує ефективну дифузію та високу іонну провідність [10,11]. Крім того, структура аргіродитів дозволяє змінювати їхні властивості шляхом заміщення окремих елементів, що дає змогу регулювати провідність фаз. Для четверних аргіродитів ($\text{Ag}_7\text{Si}(\text{Ge})\text{S}_5\text{I}$, $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$) характерним є високі значення іонної провідності, що знаходять у межах $1.79 \times 10^{-3} \div 8.13 \times 10^{-3} \text{ См/см}$ [12,13].

Дане дослідження присвячене одержанню та вивченню електричних параметрів монокристалів $\text{Ag}_{6.25}\text{P}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_{6.75}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{S}_5\text{I}$.

Експериментальна частина

Синтез твердих розчинів $\text{Ag}_{6.25}\text{P}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_{6.75}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{S}_5\text{I}$ здійснювали одотемпературним методом у вакуумованих (0.13 Па) кварцових ампулах із попередньо синтезованих $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$, взятих у відповідних стехіометричних співвідношеннях. Методика синтезу вихідних $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ детально описана у [12,13]. Ампули з вихідними матеріалами нагрівали до 950°C зі швидкістю $100^\circ\text{C}/\text{год}$ і витримували при цій температурі в розплаві протягом 72 год, після чого температуру знижували до кімнатної зі швидкістю $50^\circ\text{C}/\text{год}$. У результаті були отримані об'ємні полікристалічні сплави $\text{Ag}_{6.25}\text{P}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_{6.75}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{S}_5\text{I}$ масою 20 г кожен. Отримані полікристалічні сплави були перенесені у ростові кварцові ампули.

Для встановлення температур зони розплаву та відпалу при вирощуванні монокристалів, отримані сплави досліджували методом диференціального термічного аналізу (термопари Pt/PtRh, швидкість нагрівання/охолодження 700

$^\circ\text{C}/\text{год}$). За результатами ДТА температура зони розплаву $\text{Ag}_{6.25}\text{P}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_{6.75}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{S}_5\text{I}$ становили 870 та 925°C , а зони відпалу – 550 та 580°C , відповідно.

Вирощування монокристалів здійснювали методом спрямованої кристалізації з розплаву-розчину у двозонній вертикальній печі опору. Формування монокристалічних зародків, методом колективної рекристалізації, здійснювали протягом 48 год. Швидкість фронту кристалізації зі швидкістю встановлювали на рівні 0.5 мм/год . У результаті були отримані монокристали $\text{Ag}_{6.25}\text{P}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_{6.75}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{S}_5\text{I}$ темно-сірого кольору з металевим блиском діаметром 1.2 см і довжиною від 3 до 4 см .

Вирощені монокристали досліджували методами рентгенівської дифракції (РФА, PROTO AXRD, CuK_α -випромінювання, Ni-фільтр, експозиція 1 с) та імпедансної спектроскопії (LCR-метр AT 2818 з частотним діапазоном $10 \text{ Гц} - 10 \text{ кГц}$ у інтервалі температур $20 - 110^\circ\text{C}$, амплітуда змінного струму 10 мВ , індуктивність комірки $2 \times 10^{-8} \text{ Гн}$).

Розрахунок структурних параметрів проводили методом Рітвельда [14, 15] у програмі EXPO 2014 [16]. Візуалізацію кристалічних структур та визначення параметрів структуроутворюючих поліедрів виконували в програмі VESTA 3.5.7 [17]. Аналіз частотних залежностей загальної електропровідності проводили за допомогою програми ZView 3.5.

Обговорення результатів

За результатами досліджень методом РФА, встановлено, що експериментальні дифрактограми вирощених кристалів $\text{Ag}_{6.25}\text{P}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_{6.75}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{S}_5\text{I}$ добре узгоджується з дифрактограмами вихідних $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$, розрахованих за літературними даними (Рис.1) [12,13].

Методом Рітвельда, встановлено, що обидві фази кристалізується у гранецентрованої ПГ F-43m, $Z = 4$ з параметрами елементарної комірки: $a = 10.549 \text{ \AA}$ ($\text{Ag}_{6.25}\text{P}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$) та $a = 10.604 \text{ \AA}$ ($\text{Ag}_{6.75}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{S}_5\text{I}$).

Встановлено, що при гетеровалентному катіонному заміщенні $\text{P}^{5+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$, заміщення

атомів P та Si відбувається в одній позиції (4b), із формуванням спільної P(Si) позиції у кристалічній структурі (Рис. 2). У структурах кристалів $\text{Ag}_{6.25}\text{P}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_{6.75}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{S}_5\text{I}$.

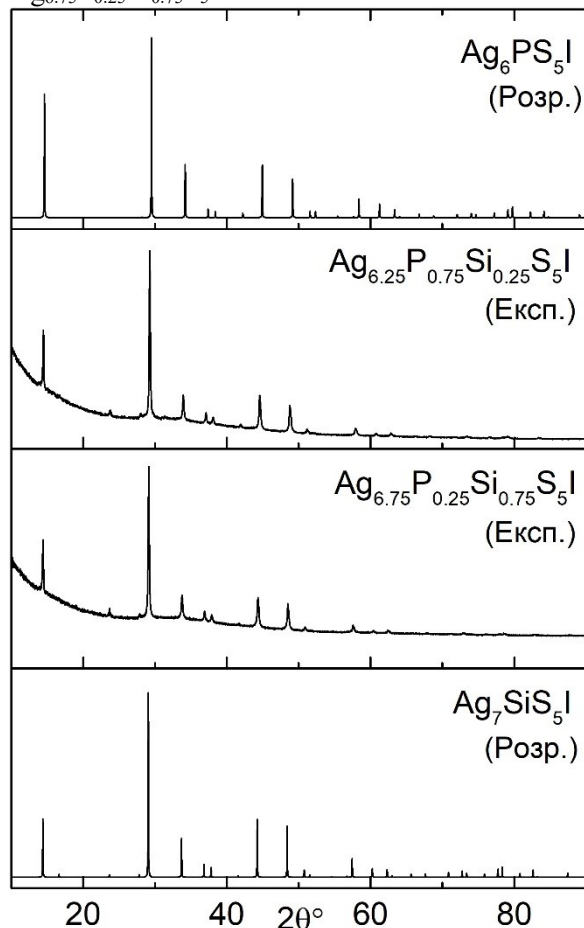


Рис.1. Порівняння дифрактограм $\text{Ag}_{6.25}\text{P}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_{6.75}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{S}_5\text{I}$ та розрахованих за літературними даними

У структурі обох фаз існують лише дві позиції срібла – Ag1 (24g) та Ag2 (48h), для яких спостерігається частковий (SOF < 1) коефіцієнт заповнення позицій.

Дослідження електричних параметрів монокристалів $\text{Ag}_{6.25}\text{P}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_{6.75}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{S}_5\text{I}$ проводили на плоскопаралельних зразках із нанесеними золотими контактами. Одержані частотні залежності загальної електропровідності монокристалів $\text{Ag}_{6.25}\text{P}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_{6.75}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{S}_5\text{I}$ характеризуються зростанням значень електропровідності із зростанням частоти (Рис.3).

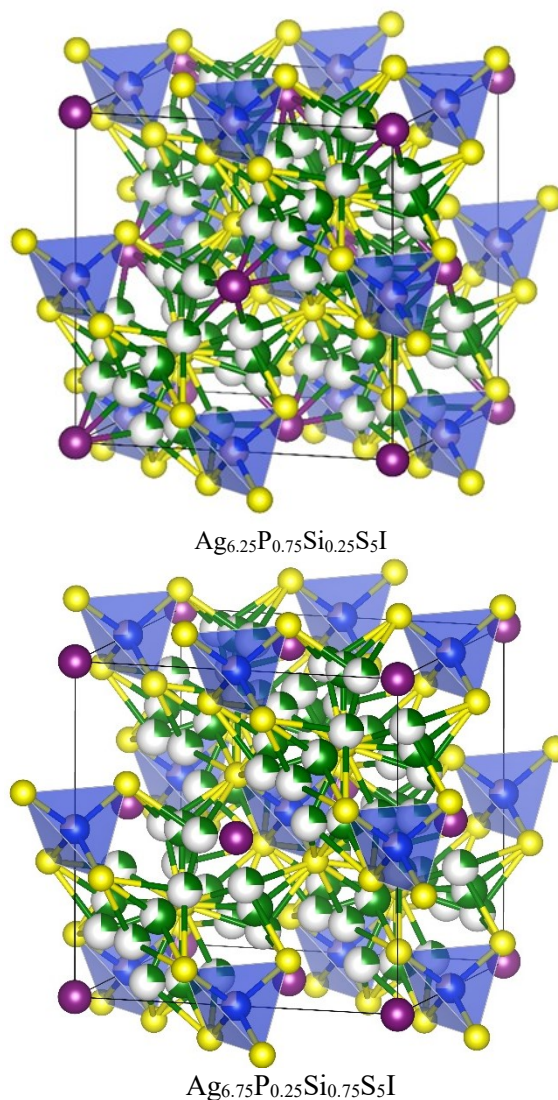


Рис.2. Елементарна $\text{Ag}_{6.25}\text{P}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_{6.75}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{S}_5\text{I}$. Синім позначено атоми P/Si, тетраедром групу [(P/Si)S₄], зеленим – Ag, жовтим – S, фіолетовим – I.

Спостережувана залежність є характерною для іонних провідників.

Загальна провідність монокристалів $\text{Ag}_{6.25}\text{P}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_{6.75}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{S}_5\text{I}$ становить 1.38×10^{-2} См/см та 1.86×10^{-2} См/см при 20°C (Рис.3).

Підвищення температури (110°C) приводить до зростання електричної провідності до значень 4.90×10^{-2} См/см та 5.21×10^{-2} См/см, відповідно.

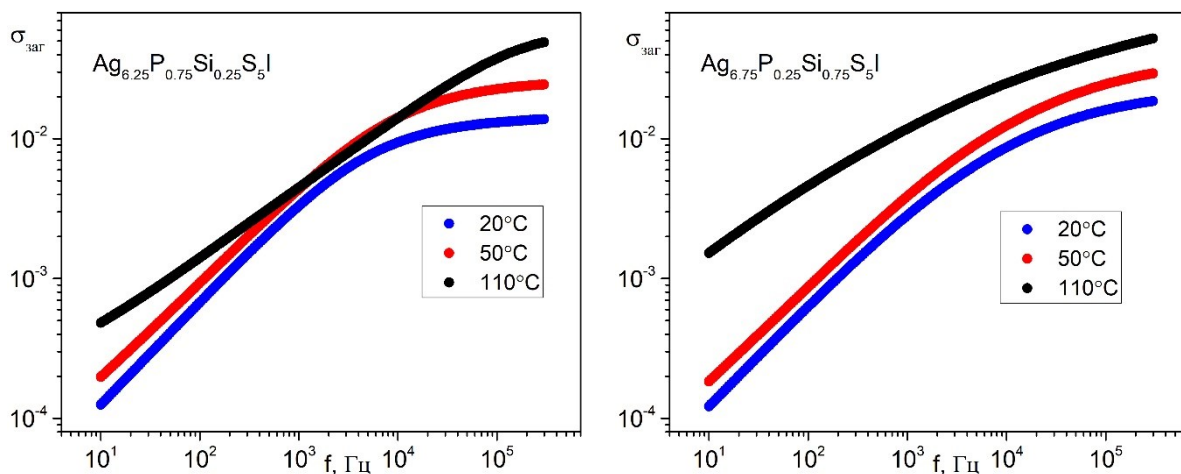


Рис.3. Частотні залежності загальної електропровідності монокристалів $\text{Ag}_{6.25}\text{P}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_{6.75}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{S}_5\text{I}$

Висновки

У цій роботі було одержано та досліджено монокристали $\text{Ag}_{6.25}\text{P}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_{6.75}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{S}_5\text{I}$. Кристали були вирощені методом спрямованої кристалізацією з розплаву-розчину. Рентгеноструктурний аналіз показав, що обидва склади кристалізуються у структурі аргіродиту з просторовою групою F-43m. Було встановлено, що гетеровалентне катіонне заміщення $\text{P}^{+5} \rightarrow \text{Si}^{+4i}$ відбувається в одній кристалографічній позиції P(Si). Імпедансна спектроскопія показала, що досліджені матеріали є типовими іонними провідниками.

Конфлікт інтересів. Автори зазначають про відсутність конфлікту інтересів.

Внесок авторів. Погодін А.І.: виконання експерименту, верифікація та валідація, написання статті; Шендер І.О.: виконання експерименту, Філеп М.Й.: виконання експерименту, верифікація та валідація, написання статті; Малаховська Т.О.: виконання експерименту, обробка даних, написання статті; Молнар-Бабіля Д.І.: обробка даних; Стасюк Ю.Ю.: виконання експерименту; Кохан О.П.: верифікація та валідація, написання статті.

Список використаних джерел

1. Mitali J., Dhinakaran S., Mohamad A.A. Energy storage systems: a review. *Energy Storage Sav.* 2024, 1. 66–216. Doi: 10.1016/j.enss.2022.07.002.

- Nasajpour-Esfahani N., Garmestani H., Bagheritabar M., Jasim D.J., Toghraie D., Dadkhah S., Firoozeh H. Comprehensive review of lithium-ion battery materials and development challenges. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2024, 203. 114783. Doi: 10.1016/j.rser.2024.114783.
- Jose S.A., Gallant A., Gomez P.L. et al. Solid-State lithium batteries: Advances, challenges, and future perspectives. *Batteries.* 2025, 11. 90. Doi: 10.3390/batteries11030090.
- Wang H., Ozkan C.S., Zhu H., Li X. Advances in solid-state batteries: Materials, interfaces, characterizations, and devices. *MRS Bulletin.* 2023, 48. 1221–1229. Doi: 10.1557/s43577-023-00649-7.
- Wei R., Chen S., Gao T., Liu W. Challenges, fabrications and horizons of oxide solid electrolytes for solid-state lithium batteries. *Nano Select.* 2021, 2. 2256. Doi: 10.1002/nano.202100110.
- Lu J., Li Y. Perovskite-type Li-ion solid electrolytes: a review. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2021, 32. P. 9736–9754. Doi: 10.1007/s10854-021-05699-8.
- Ram Prasanth S., Prasannavenkadesan V., Katiyar V., Achalkumar A.S. Polymer electrolytes: evolution, challenges, and future directions for lithium-ion batteries. *RSC Appl. Polym.* 2025, 3. 499–531. Doi: 10.1039/D4LP00325J.
- Man B., Zeng Y., Liu Q., Chen Y., Li X., Luo W., Zhang Z., He C., Jie M., Liu S. A comprehensive review of sulfide solid-state electrolytes: Properties, synthesis, applications, and challenges. *Crystals.* 2025, 15. 492. Doi: 10.3390/cryst15060492.
- 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.
- Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. The argyrodites – a new family of tetrahedrally close-

- packed structures. *Mat. Res. Bull.* 1979, 14. 241–248. Doi: 10.1016/0025-5408(79)90125-9.
11. Bindi L., Biagioni C. A crystallographic excursion in the extraordinary world of minerals: The case of Cu- and Ag-rich sulfosalts. *Acta Crystallogr. B.* 2018, 74. 527–538. Doi: 10.1107/S2052520618014452.
12. Pogodin A.I., Studenyak I.P., Shender I.A. Pop M.M., Filep M.J., Malakhovska T.O., Kokhan O.P., Kopčanský P., Babuka T.Y. Crystal structure, ion transport and optical properties of new high-conductivity $\text{Ag}_7(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_5\text{I}$ solid solutions. *J. Mater. Sci.* 2022, 57. 6706–6722. Doi: 10.1007/s10853-022-07059-1.
13. 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. *SPQEO.* 2021. 24. 26–33. Doi: 10.15407/spqeo24.01.026.
14. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* 1969, 2. 65–71. Doi: 10.1107/S0021889869006558.
15. McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D.E., Louër D., Scardi P. Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Crystallogr.* 1999. 32. 36–50. Doi: 10.1107/S0021889898009856.
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: 30.04.2026 р.; прийнята до друку 18.05.2026 р.; опублікована 29.05.2026 р.

CRYSTAL STRUCTURE AND ELECTRICAL PROPERTIES OF $\text{Ag}_{6.25}\text{P}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$ AND $\text{Ag}_{6.75}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{S}_5\text{I}$ Single Crystals

¹Pogodin A.I., ¹Shender I.O., ²Filep M.J., ¹Malakhovska, T.O. ^{2,3}Molnar-Babilya D.I., ¹Stasiuk 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*

³*Mukachevo State University, Uzhhorodska str. 23, 89600, Mukachevo, Ukraine*
e-mail: artempogodin88@gmail.com

Modern development of the energy sector is focused on the implementation of energy-saving approaches through the improvement of energy storage technologies, where electrochemical systems, specifically lithium-ion batteries, occupy a key place. Further progress in this field is associated with the transition to all-solid-state batteries (ASSBs), where the replacement of liquid electrolytes with solid ionic conductors allows for increased safety, energy density, and service life of the devices. This study is devoted to the production and investigation of the electrical parameters of $\text{Ag}_{6.25}\text{P}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$ and $\text{Ag}_{6.75}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{S}_5\text{I}$ single crystals. The growth of the single crystals was carried out using the method of directional crystallization from a melt-solution. To establish the optimal temperature regimes, the differential thermal analysis method was used. As a result, dark gray single crystals with a metallic luster and a diameter of 1.2 cm were obtained. X-ray structural analysis using the Rietveld method established that both phases crystallize in the face-centered space group F-43m ($Z = 4$) with unit cell parameters: $a = 10.549 \text{ \AA}$ ($\text{Ag}_{6.25}\text{P}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$) and $a = 10.604 \text{ \AA}$ ($\text{Ag}_{6.75}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{S}_5\text{I}$). The study of the electrical parameters of the single crystals was performed using the impedance spectroscopy method on plane-parallel samples with gold contacts. The obtained frequency dependencies of the total electrical conductivity are characterized by an increase in values with increasing frequency, which is typical for ionic conductors. Increasing the temperature from 20 to 110°C leads to a significant increase in conductivity.

Keywords: argyrodites; single crystals; electrical conductivity.

References

1. Mitali J., Dhinakaran S., Mohamad A.A. Energy storage systems: a review. *Energy Storage Sav.* 2024, 1. 66–216. Doi: 10.1016/j.enss.2022.07.002.
2. Nasajpour-Esfahani N., Garmestani H., Bagheritabar M., Jasim D.J., Toghraie D., Dadkhah S., Firoozeh H. Comprehensive review of lithium-ion battery materials and development challenges. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2024, 203. 114783. Doi: 10.1016/j.rser.2024.114783.
3. Jose S.A., Gallant A., Gomez P.L. et al. Solid-State lithium batteries: Advances, challenges, and future perspectives. *Batteries.* 2025, 11. 90. Doi: 10.3390/batteries11030090.
4. Wang H., Ozkan C.S., Zhu H., Li X. Advances in solid-state batteries: Materials, interfaces, characterizations, and devices. *MRS Bulletin.* 2023, 48. 1221–1229. Doi: 10.1557/s43577-023-00649-7.
5. Wei R., Chen S., Gao T., Liu W. Challenges, fabrications and horizons of oxide solid electrolytes for solid-state lithium batteries. *Nano Select.* 2021, 2. 2256. Doi: 10.1002/nano.202100110.
6. Lu J., Li Y. Perovskite-type Li-ion solid electrolytes: a review. *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 2021, 32. 9736–9754. Doi: 10.1007/s10854-021-05699-8.
7. Ram Prasanth S., Prasannavenkadesan V., Katiyar V., Achalkumar A.S. Polymer electrolytes: evolution, challenges, and future directions for lithium-ion batteries. *RSC Appl. Polym.* 2025, 3. 499–531. Doi: 10.1039/D4LP00325J.
8. Man B., Zeng Y., Liu Q., Chen Y., Li X., Luo W., Zhang Z., He C., Jie M., Liu S. A comprehensive review of sulfide solid-state electrolytes: Properties, synthesis, applications, and challenges. *Crystals.* 2025, 15. 492. Doi: 10.3390/cryst15060492.
9. 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.
10. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. The argyrodites – a new family of tetrahedrally close-packed structures. *Mat. Res. Bull.* 1979, 14. 241–248. Doi: 10.1016/0025-5408(79)90125-9.
11. Bindi L., Biagioni C. A crystallographic excursion in the extraordinary world of minerals: The case of Cu- and Ag-rich sulfosalts. *Acta Crystallogr. B.* 2018, 74. 527–538. Doi: 10.1107/S2052520618014452.
12. Pogodin A.I., Studenyak I.P., Shender I.A., Pop M.M., Filep M.J., Malakhovska T.O., Kokhan O.P., Kopčanský P., Babuka T.Y. Crystal structure, ion transport and optical properties of new high-conductivity Ag₇(Si_{1-x}Gex)S₅I solid solutions. *J. Mater. Sci.* 2022, 57. 6706–6722. Doi: 10.1007/s10853-022-07059-1.
13. 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 Ag₆PS₅I single crystal. *SPQEO.* 2021, 24. 26–33. Doi: 10.15407/spqeo24.01.026.
14. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* 1969, 2. 65–71. Doi: 10.1107/S0021889869006558.
15. McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D.E., Louër D., Scardi P. Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Crystallogr.* 1999, 32. 36–50. Doi: 10.1107/S0021889898009856.
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.