

УДК 538.951, 531.7
 PACS 61.43.Fs, 62.25.+g, 68.60.Bs, 81.07.-b
 DOI 10.24144/2415-8038.2019.45.7-13

А.І. Погодін¹, М.М. Лучинець¹, М.Й. Філеп¹, О.П. Кохан¹, І.П. Студеняк¹,
 П. Куш²

¹Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54, Україна,
 e-mail: studenyak@dr.com

²Університет ім. Коменського, Млинська долина, 84248, Братіслава, Словачія

СИНТЕЗ, ВИРОЩУВАННЯ ТА СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$

Проведено синтез та вирощування монокристалів твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$. Рентгеноструктурні дослідження показали, що у системі $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}-\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ утворюється неперервний ряд твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$, які кристалізуються в гранецентрованій кубічній комірці. Встановлено, що концентраційна зміна параметра ґратки відбувається у відповідності до закону Вегарда.

Ключові слова: тверді розчини, синтез, вирощування, дифрактограма, параметр ґратки.

Вступ

Кристали $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ належать до сполук зі структурою аргіродита [1, 2]. Одержанню та дослідженню деяких фізико-хімічних властивостей кристалів $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$, $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ та твердих розчинів на їх основі $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ присвячено кілька робіт [3–5]. Електричні, електрохімічні та оптичні властивості вищезгаданих кристалів досліджувалися в роботах [6–8]. Виявилось, що кристали $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ характеризуються найвищим значенням електричної провідності серед відомих мідевмісних суперіонних провідників (0.64 См/см на частоті 10^6 Гц та при температурі 300 К) [7]. Крім того, в кристалах $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ та твердих розчинах $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ встановлено зростання електричної провідності з підвищенням температури у відповідності до закону Арреніуса, що свідчить про її термоактиваційну природу. Оптичні дослідження показали, що в кристалах $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ та твердих розчинах $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ спостерігається урбахівська форма краю поглинання, яка визначається сильною електрон-фононою взаємоді-

єю, причому край поглинання зазнає суттєвого впливу композиційного розупорядкування кристалічної ґратки [6–8]. Нарешті, при аніонному заміщенні $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ у кристалах твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ виявлено нелінійне збільшення електричної провідності більш, ніж на порядок, нелінійне зменшення ширини оптичної псевдощілини та характерну для твердих розчинів поведінку урбахівської енергії [6–8].

У випадку кристала $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ спостерігається неарреніусівська поведінка електропровідності, а величина електричної провідності при температурі 298 К складає $7.96 \times 10^{-2} \text{ См/см}$ [9–12]. Неарреніусівська поведінка електричної провідності в роботі [10] описується за допомогою співвідношення Фогеля-Фулчера-Тамана, причому її зміни з температурою в кристалі $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ пов'язуються з наявністю «квазі-рідинної» підґратки іонів Ag^+ . Метою даної роботи було синтез та вирощування, рентгеноструктурні дослідження, дослідження концентраційної поведінки параметра ґратки та густини твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$.

Методика експерименту

Монокристали тетрарних сполук $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$, $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ та твердих розчинів на їх основі $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ з $x = 0; 0.25; 0.5; 0.75; 1$ вирощено методами спрямованої кристалізації ($\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$, $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$) та зонної кристалізації ($(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$) з розплаву з використанням модифікованої методики.

Специфікою модифікованої методики вирощування монокристалів у випадку одержання індивідуальних сполук, є те, що в ростову ампулу завантажують вихідні прості речовини Ag (99,999%), Cu (99,999%), Ge (99,9999%), Se (99,9999%) та попередньо синтезований CuI (AgI) у відповідних стехіометричних співвідношеннях, додатково очищені методом вакуумної дистиляції (CuI) та методом спрямованої кристалізації з розплаву (AgI). В якості вихідних речовин для синтезу та подальшого вирощування монокристалів твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ використовували попередньо синтезовані тетрарні сполуки $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$. Структурні дослідження проводилися методами диференційного термічного аналізу (хромель-алюмелеві термопари, швидкість нагрівання та охолодження 700 К/год) та рентгенофазового аналізу (ДРОН 4-07, випромінювання $\text{CuK}\alpha$, швидкість сканування кута $2\theta - 0.02$ град, експозиція – 1 с). Аналіз дифрактограм монокристалів проводився з використанням програми EXPO 2014 [13, 14].

Результати та їх обговорення

Режим синтезу та вирощування монокристалів як індивідуальних сполук $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$, так і твердих розчинів на їх основі $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ методом спрямованої кристалізації із розплаву складається з декількох етапів. На першому етапі проводиться синтез $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$. При цьому температура підвищується до 873 К протягом 6 годин. Після цього здійснюється 24-годинна витримка, що пов'язано з необхідністю повного зв'язування селену (для тетрарних сполук $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$), а швидке підвищення температури може при-

звести до розгерметизації ампули. Далі відбувається підвищення температури протягом доби до максимальних значень температури, що на 50 К вище температур плавлення та 24-годинна витримка, при якій відбувається повна гомогенізація розплаву. Подальше пониження до температури гомогенізуючого відпалу, що складає 2/3 від температури плавлення (72 год) відбувається з швидкістю 100 К/год. Охолодження до кімнатної температури проводять в режимі виключеної печі. З метою встановлення близьких до оптимальних технологічних режимів вирощування монокристалів як індивідуальних сполук $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$, так і твердих розчинів на їх основі $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ з $x = 0; 0.25; 0.5; 0.75; 1$, одержані зразки досліджувалися методом диференційного термічного аналізу (ДТА). Дані ДТА та режими вирощування монокристалів наведені у таблиці 1, де $T_{\text{кр}}$ – температура кристалізації, $T_{\text{пл}}$ – температура плавлення, $T_{\text{зр}}$ – температура зони розплаву, $T_{\text{зв}}$ – температура зони відпалу. Час вирощування індивідуальних сполук та твердих розчинів складає 150 год.

Табл. 1: Технологічні умови вирощування монокристалів твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$

Склад	$T_{\text{кр}}$ (К)	$T_{\text{пл}}$ (К)	$T_{\text{зр}}$ (К)	$T_{\text{зв}}$ (К)
$\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$	1062	1062	1112	710
$(\text{Cu}_{0.75}\text{Ag}_{0.25})_7\text{GeSe}_5\text{I}$	1067	1083	1133	720
$(\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{0.5})_7\text{GeSe}_5\text{I}$	1072	1094	1144	730
$(\text{Cu}_{0.25}\text{Ag}_{0.75})_7\text{GeSe}_5\text{I}$	1085	1106	1156	735
$\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$	1113	1113	1163	745

Вирощування монокристалів складів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ з $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ включає в себе формування монокристалічного «зародку», методом збірної рекристалізації, в нижній конусоподібній частині ростового контейнеру (48 годин). Швидкість переміщення фронту кристалізації складала 0.4 мм/год. Після переміщення ампули з кристалом у зону відпалу здійснюється гомогенізуючий відпал протягом 3 діб, необхідний для зняття термічних напруг в кристалах. Таким чином були одержані монокристали складу $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) довжиною 20 – 40 мм і діаметром 10 – 15 мм (рис. 1).

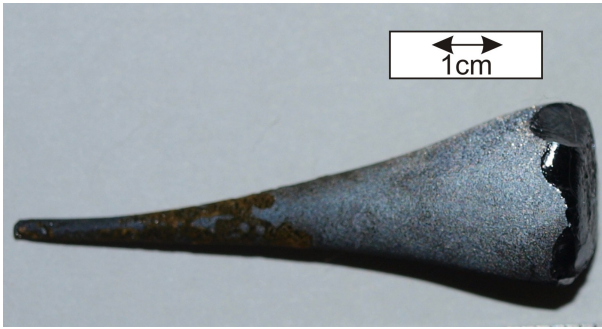


Рис. 1: Зображення кристалу твердого розчину $(\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{0.5})_7\text{GeSe}_5\text{I}$.

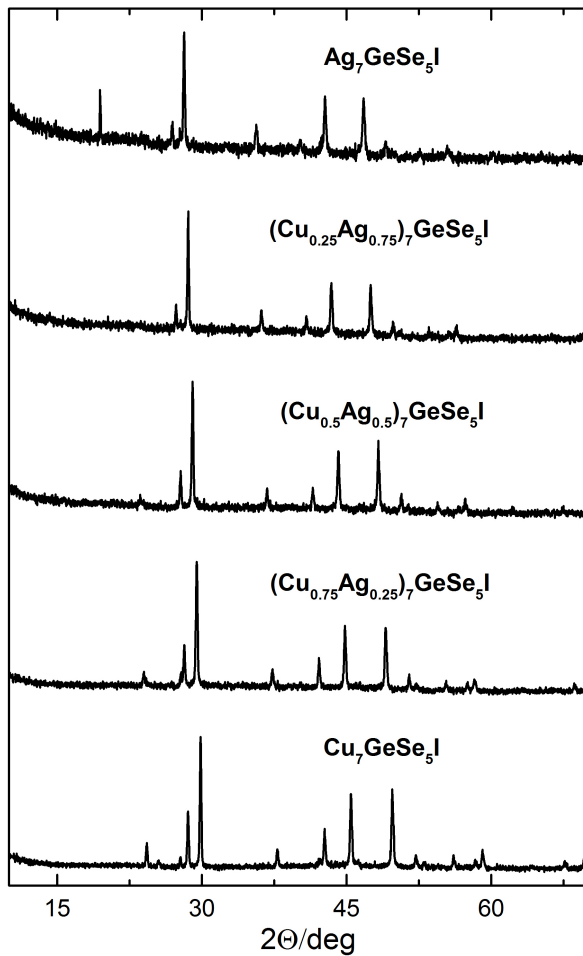


Рис. 2: Дифрактограми твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).

За результатами рентгенофазового аналізу проведено розрахунки параметрів елементарної комірки сполук $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ і $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ та твердих розчинів на їх основі. Дифрактограми сполук $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ і $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ проіндексовані в гранецентрованій кубічній комірниці (рис. 2). Кількість і характер рефлексів на дифрактограмах твердих розчинів вказують на те, що в системі

утворюється неперервний ряд твердих розчинів. Повнопрофільний аналіз дифрактограми твердого розчину $(\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{0.5})_7\text{GeSe}_5\text{I}$ наведено на рис. 3.

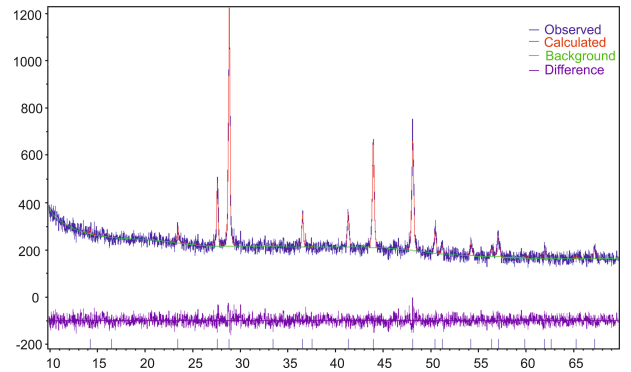


Рис. 3: Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограма твердого розчину $(\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{0.5})_7\text{GeSe}_5\text{I}$.

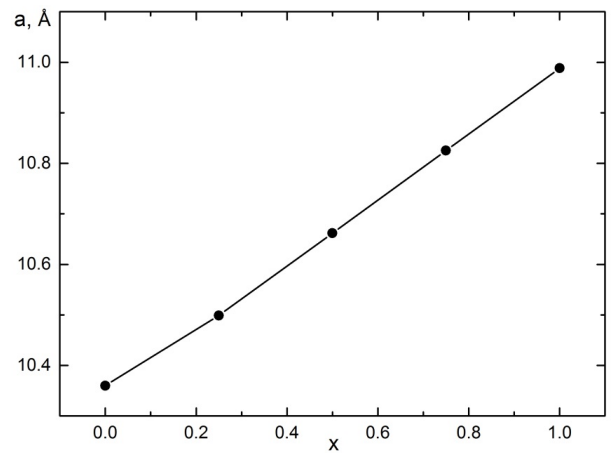


Рис. 4: Концентраційна залежність параметра ґратки твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$.

На рис. 4 наведено концентраційну залежність параметра ґратки для твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$. Зі збільшенням вмісту срібла спостерігається лінійне збільшення параметра кубічної ґратки. Виявлений лінійний характер концентраційної залежності (рис. 4) свідчить про те, що вона описується правилом Vegarda. На основі одержаних значень параметра кубічної ґратки було побудовано концентраційну залежність розрахункової густини твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$, яка наведена на рис. 5. Встановлено, що зі збільшенням вмісту срібла в твердих розчинах $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ спостерігається нелінійне збільшення їх густини. Слід зазначити,

що утворення неперервного ряду твердих розчинів (заміщення $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+$) відбувається в зв'язку з ізоструктурністю сполук та близькими значеннями іонних радіусів (0,98 Å для Cu^+ та 1,13 Å для Ag^+) [15].

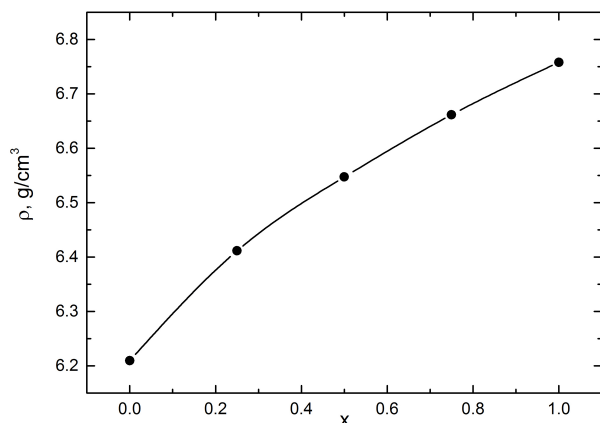


Рис. 5: Концентраційна залежність розрахункової густини твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$.

Висновки

Проведено синтез та вирощування монокристалів твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$. Вирощування монокристалів твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ проводилося кристалізацією з розчину-розплаву. З використанням методу ДТА встановлено близькі до оптимальних технологічні режими вирощування монокристалів твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$). За результатами РФА встановлено, що в системі $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ утворюється неперервний ряд твердих розчинів. Побудовано концентраційну залежність параметру ґратки, яка описується правилом Вегарда. Зі збільшенням вмісту срібла спостерігається лінійне збільшення параметра кубічної ґратки та нелінійне збільшення густини. Утворення неперервного ряду твердих розчинів відбувається в зв'язку з ізоструктурністю тетраарних сполук структури аргіродиту.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Kuhs W.F. The argyrodites – a new family of the tetrahedrally close-packed structures / W.F. Kuhs, R. Nitsche, K. Scheunemann // Mater. Res. Bull. – 1979. – V. 14. – P. 241–248.
- [2] Nilges T. A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors / T. Nilges, A. Pfitzner // Z. Kristallogr. – 2005. – V. 220. – P. 281–294.
- [3] Стасюк Ю.М. Одержання і деякі властивості сполук $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ / Ю.М. Стасюк, О.П. Кохан, В.В. Панько, С.К. Ковач // Вісник Ужгородського університету. Сер. Хімія. – 1999. – №4. – С. 9–12.
- [4] Tamm Y. Crystal growth of argyrodite-type phases $\text{Cu}_{8-x}\text{GeS}_{6-x}\text{I}_x$ and $\text{Cu}_{8-x}\text{GeSe}_{6-x}\text{I}_x$ ($0 \ll x \ll 0.8$) / Y. Tamm, S. Schorr, S. Fiechter // J. Cryst. Growth. – 2008. – V. 310. – P. 2215–2221.
- [5] Studenyak I.P. Influence of S→Se substitution on chemical and physical properties of $\text{Cu}_7\text{Ge}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{I}$ superionic solid solutions / I.P. Studenyak, O.P. Kokhan, M. Kranjčec, V.V. Bilanchuk, V.V. Panko // J. Phys. Chem. Solids. – 2007. – V. 68. – P. 1881–1884.
- [6] Studenyak I.P. Electrical conductivity, electrochemical and optical properties of $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I} - \text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ superionic solid solutions / I.P. Studenyak, V.V. Bilanchuk, O.P. Kokhan, Yu.M. Stasyuk, A.F. Orliukas, A. Keziosis, E. Kazakevicius, T. Salkus // Lit. J. Phys. – 2009. – V. 49, N 2. – P. 203–208.
- [7] Studenyak I.P. Temperature variation of electrical conductivity and absorption edge in $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ advanced superionic conductor / I.P. Studenyak, M. Kranjčec, V.V. Bilanchuk ,

- O.P. Kokhan, A.F. Orliukas, E. Kazakevicius, A. Kezionis, T. Salkus // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2009. – V. 70. – P. 1478–1481.
- [8] Studenyak I.P. Temperature and compositional behaviour of electrical conductivity and optical absorption edge in $\text{Cu}_7\text{Ge}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{I}$ mixed superionic crystals / I.P. Studenyak, M. Kranjčec, V.V. Bilanchuk, O.P. Kokhan, A.F. Orliukas, A. Kezionis, E. Kazakevicius, T. Salkus // *Solid State Ionics.* – 2010. – V. 181. – P. 1596–1600.
- [9] Laqibi M. New silver superionic conductors $\text{Ag}_7\text{XY}_5\text{Z}$ (X=Si, Ge, Sn; Y=S, Se; Z=Cl, Br, I) – synthesis and electrical properties / M. Laqibi, B. Cros, S. Peytavin, M. Ribes // *Solid State Ionics.* – 1987. – V. 23. – P. 21–26.
- [10] Zerouale A. Electrical properties of $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ / A. Zerouale, B. Cros, B. Deroide, M. Ribes // *Solid State Ionics.* – 1988. – V. 28–30. – P. 1317–1318.
- [11] Belin R. Ion dynamics in the argyrodite compound $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$: non-Arrhenius behavior and complete conductivity spectra / R. Belin, A. Zerouale, A. Pradel, M. Ribes // *Solid State Ionics.* – 2001. – V. 143. – P. 445–455.
- [12] Belin R. Crystal structure of the non-stoichiometric argyrodite compound $\text{Ag}_{7-x}\text{GeSe}_5\text{I}_{1-x}$ ($x = 0.31$). A highly disordered silver superionic conducting material / R. Belin, L. Aldon, A. Zerouale, C. Belin, M. Ribes // *Solid State Sciences.* – 2001. – V. 3. – P. 251–265.
- [13] Rietveld H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures / H.M. Rietveld // *J. Appl. Crystallogr.* – 1969. – V. 2. – P. 65–71.
- [14] McCusker L.B. Rietveld refinement guidelines / L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi // *J. Appl. Crystallogr.* – 1999. – V. 32. – P. 36–50.
- [15] Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия / В.С. Урусов. – Москва: Изд-во МГУ, 1987. – 275 с.

Стаття надійшла до редакції 25.06.2019

А.И. Погодин¹, М.М. Лучинец¹, М.Й. Филеп¹, О.П. Кохан¹, И.П. Студеняк¹, П. Куш²

¹Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54, Украина, e-mail: studenyak@dr.com

²Университет им. Коменского, Млинская долина, 84248, Братислава, Словакия

СИНТЕЗ, ВЫРАЩИВАНИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$

Проведены синтез и выращивание монокристаллов твердых растворов $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$. Рентгеноструктурные исследования показали, что в системе $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ образуется непрерывный ряд твердых растворов $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$, которые кристаллизуются в гранецентрированной кубической ячейке. Показано,

что концентрационное изменение параметра решетки происходит в соответствии с законом Вегарда.

Ключевые слова: твердые растворы, синтез, выращивание, дифрактограмма, параметр решетки.

A.I. Pogodin¹, M.M. Luchynets¹, M.Y. Filep¹, O.P. Kokhan¹, I.P. Studenyak¹,
P. Kúš²

¹Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voshyna Str., 54, Ukraine, e-mail: studenyak@dr.com

²Comenius University, Mlynska dolina, 84248, Bratislava, Slovakia

SYNTHESIS, GROWTH AND STRUCTURAL PROPERTIES OF $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ SOLID SOLUTIONS

Purpose. The purpose of this work was synthesis and crystal growth, X-ray diffraction studies, investigating the compositional behavior of the lattice parameter and the density of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ solid solutions.

Methods. Single crystals of quaternary compounds with argyrodite structure $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$, $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ and solid solutions on their basis $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ with $x = 0; 0.25; 0.5; 0.75; 1$ were grown by direct crystallization ($\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$, $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$) and zone crystallization ($(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$) from the melt using a modified method. Structural studies were carried out by the methods of differential thermal analysis (chromel-alumel thermocouples, heating and cooling speed 700 K/h) and X-ray phase analysis (DRON 4-07, $\text{CuK}\alpha$ radiation, scan angle speed $2\theta - 0.02$ deg, exposure – 1 s).

Results. In order to establish near-optimal technological regimes for the growth of single crystals as both individual compounds of $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ and $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$, and solid solutions on their basis $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ they were investigated by the method of differential thermal analysis. The diffraction patterns of $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ and $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ compounds are indexed in a face-centered cubic lattice. The number and nature of the reflexes on diffractograms of solid solutions indicate that a continuous series of solid solutions is formed in the system. The compositional dependence of the lattice parameter was constructed, which is described by Vegard law. As the content of silver increases, a linear increase in the cubic lattice parameter and a nonlinear increase in density are observed.

Conclusions. Synthesis and growth of single crystals of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ solid solutions was performed. The growth was carried out by the methods of direct crystallization ($\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$, $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$) and zone crystallization ($(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$) from the melt using a modified method. According to the results of X-ray diffraction studies, it is established that in $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ system a continuous series of solid solutions is formed. The compositional dependences of the lattice parameter and density are constructed. It was found out that with increasing silver content, a linear increase in the cubic lattice parameter and a nonlinear increase in density in $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ solid solutions are observed.

Keywords: solid solutions, synthesis, growth, diffractogram, lattice parameter.

REFERENCES

- [1] Kuhs, W.F., Nitsche, R., Scheunemann, K. (1979), «The argyrodites – a new family of the tetrahedrally close-packed structures», *Mater. Res. Bull.*, V. 14, pp. 241–248.
- [2] Nilges, T., Pfitzner, A. (2005), «A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors», *Z. Kristallogr.*, V. 220, pp. 281–294.
- [3] Stasyuk, Yu.M., Kokhan, O.P., Panko, V.V., Kovach, S.K. (1999), «Preparation and some properties of $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ and $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ compounds» [«Oderzhannia i deiaki vlastyvoli spoluk $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ ta $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ »], *Scientific Bulletin of the Uzhgorod University. Series Chemistry* [Nauk. Visn. Uzhgorod. Univ. Ser. Him.], No 4, pp. 9–12.

- [4] Tomm, Y., Schorr, S., Fiechter, S. (2008), «Crystal growth of argyrodite-type phases $\text{Cu}_{8-x}\text{GeS}_{6-x}\text{I}_x$ and $\text{Cu}_{8-x}\text{GeSe}_{6-x}\text{I}_x$ ($0 \ll x \ll 0.8$)», *J. Cryst. Growth.*, V. 310, pp. 2215–2221.
- [5] Studenyak, I.P., Kokhan, O.P., Kranjčec, M., Bilanchuk, V.V., Panko, V.V. (2007), «Influence of S→Se substitution on chemical and physical properties of $\text{Cu}_7\text{Ge}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{I}$ superionic solid solutions», *J. Phys. Chem. Solids*, V. 68, pp. 1881–1884.
- [6] Studenyak, I.P., Bilanchuk, V.V., Kokhan, O.P., Stasyuk, Yu.M., Orliukas, A.F., Kezionis, A., Kazakevicius, E., Salkus, T. (2009), «Electrical conductivity, electrochemical and optical properties of $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ - $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ superionic solid solutions», *Lit. J. Phys.*, V. 49, N 2, pp. 203–208.
- [7] Studenyak, I.P., Kranjčec, M., Bilanchuk, V. V., Kokhan, O.P., Orliukas, A.F., Kazakevicius, E., Kezionis, A., Salkus, T. (2009), «Temperature variation of electrical conductivity and absorption edge in $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ advanced superionic conductor», *J. Phys. Chem. Solids*, V. 70, pp. 1478–1481.
- [8] Studenyak, I.P., Kranjčec, M., Bilanchuk, V. V., Kokhan, O.P., Orliukas, A.F., Kezionis, A., Kazakevicius, E., Salkus, T. (2010), «Temperature and compositional behaviour of electrical conductivity and optical absorption edge in $\text{Cu}_7\text{Ge}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{I}$ mixed superionic crystals», *Solid State Ionics*, V. 181, pp. 1596–1600.
- [9] Laqibi, M., Cros, B., Peytavin, S., Ribes, M. (1987), «New silver superionic conductors $\text{Ag}_7\text{XY}_5\text{Z}$ ($X = \text{Si, Ge, Sn}$; $Y = \text{S, Se}$; $Z = \text{Cl, Br, I}$) – synthesis and electrical properties», *Solid State Ionics*, V. 23, pp. 21–26.
- [10] Zerouale, A., Cros, B., Deroide, B., Ribes, M. (1988), «Electrical properties of $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ », *Solid State Ionics*, V. 28–30, pp. 1317–1318.
- [11] Belin, R., Zerouale, A., Pradel, A., Ribes, M. (2001), «Ion dynamics in the argyrodite compound $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$: non-Arrhenius behavior and complete conductivity spectra», *Solid State Ionics*, V. 143, pp. 445–455.
- [12] Belin, R., Aldon, L., Zerouale, A., Belin, C., Ribes, M. (2001), «Crystal structure of the non-stoichiometric argyrodite compound $\text{Ag}_{7-x}\text{GeSe}_5\text{I}_{1-x}$ ($x = 0.31$). A highly disordered silver superionic conducting material», *Solid State Sciences*, V. 3, pp. 251–265.
- [13] Rietveld, H.M. (1969), «A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures», *J. Appl. Crystallogr.*, V. 2, pp. 65–71.
- [14] McCusker, L.B., Von Dreele, R.B., Cox, D.E., Louër, D., Scardi, P. (1999), «Rietveld refinement guidelines», *J. Appl. Crystallogr.*, V. 32, pp. 36–50.
- [15] Urusov, V.S. (1987), *Theoretical Crystal Chemistry [Teoretycheskaia krystallokhymia]*, Nauka, Moscow, 275 p.