

УДК 669-172:(546.57+546.86+546.22)

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2023-3-4>

**Олександр КОХАН**

кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри неорганічної хімії,

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», вул. Підгірна, 46, м. Ужгород, Україна, 88000

ORCID: 0000-0003-1534-6779

**Мирон РУДИШ**

кандидат фізико-математичних наук, дослідний доцент кафедри теоретичної фізики,

Університет імені Яна Длугоша в Ченстохові, ал. Армії Крайової, 13/15, Ченстохова, Польща, 42-200

ORCID: 0000-0002-5431-5652

**Олександр СМІТЮХ**

кандидат хімічних наук, старший викладач кафедри неорганічної та фізичної хімії,

Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі, 13, м. Луцьк, Україна, 43025

ORCID: 0000-0003-1632-5849

**Олег МАРЧУК**

кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії,

Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі, 13, м. Луцьк, Україна, 43025

ORCID: 0000-0002-5618-7156

**Бібліографічний опис статті:** Кохан, О., Рудиш, М., Смітюх, О., Марчук, О. Синтез та структурна гомогенність піраргіриту. *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 3, 26–31, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2023-3-4>

## СИНТЕЗ ТА СТРУКТУРНА ГОМОГЕННІСТЬ ПІРАРГІРИТУ

Робота присвячена вивченню особливостей отримання монокристалів сполуки  $Ag_3SbS_3$  (аналог природнього мінералу піраргіриту), що є перспективним матеріалом для нелінійної оптики, сенсорних технологій та оптоелектроніки. Монокристал сполуки  $Ag_3SbS_3$  вироцували методом Бріджмена-Стокбаргера у вертикальній дво-зонній печі опору з програмованим управлінням регулювання температури. Температура зони розплаву складала 783 К, зони відпалу – 663 К. Ріст кристалу відбувався з швидкістю 0,10–0,24 мм/год; градієнт температури у зоні росту складав 4–6 К/мм. Для синтезу використовували попередньо очищену кварцеву ампулу із шихтою, що була вакуумована до залишкового тиску 10–2 Па. Для отримання монокристалу  $Ag_3SbS_3$  використовували прості речовини (срібло, стибій та сірку) напівпровідникової чистоти. З метою встановлення фазового складу та розрахунку кристалічної структури, для взірця вироценого монокристалу отримували дифрактограму на рентгенівському апараті ДРОН 4-13 (CuK $\alpha$ -випромінювання; діапазон зйомки  $10 \leq 2\theta \leq 80^\circ$ ; крок зйомки  $0,02^\circ$ ; час відліку в точці  $15^\circ$ с). Кристалічну структуру розраховували методом Рітвельда. Для проведення розрахунків використовували пакет програм WinCSD. Кристалічна структура отриманого монокристалу сполуки  $Ag_3SbS_3$  належить до тригональної сингонії (структурний тип  $Ag_3AsS_3$  (прустит); просторова група  $R\bar{3}c$ ; символ Пірсона  $hR14,161$ ). Розраховані параметри елементарної комірки становлять:  $a = 1,10402(9)$  нм,  $b = 0,8713(1)$  нм,  $V = 0,9197(3)$  нм<sup>3</sup>. У структурі  $Ag_3SbS_3$  атоми Ag та S локалізовані в ПСТ 18b, а атоми Sb – в ПСТ 6a. Дослідження кількісного та якісного складу зразків вироценого монокристалу досліджуваної сполуки проводили методами енергодисперсійної спектроскопії (EDS) та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX) (скануючий електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU (SEM)). SEM-зображення та результати енергодисперсійного рентгенівського аналізу отримано при напрузі 20–25 кВ в умовах високого вакууму ( $9,0 \cdot 10^{-2}$  Па).

**Ключові слова:** ріст кристалів, кристалічна структура, сульфід, елементарна комірка.

**Oleksandr KOCHAN**

PhD, Associative Professor, Associative Professor of the Department of Inorganic Chemistry, Uzhhorod National University, 46, Pidharna Str., Uzhhorod, Ukraine, 88000

ORCID: 0000-0003-1534-6779

**Myron RUDYSH**

PhD, associative professor of the Theoretical Physics, Jan Dlugosz University in Częstochowa, ale. Armii Kraiova, 13/15, Częstochowa, Poland, 42-200

ORCID: 0000-0002-5431-5652

**Oleksandr SMITIUKH**

PhD, Senior Lecturer of the Department of Inorganic and Physical Chemistry, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Ukraine, 43025

ORCID: 0000-0003-1632-5849

**Oleh MARCHUK**

PhD, associative professor, Associative professor of the Department of Inorganic and Physical Chemistry, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Ukraine, 43025

ORCID: 0000-0002-5618-7156

**To cite this article:** Kochan, O., Rudysh, M., Smitiuk, O., Marchuk, O. (2023). Syntez ta strukturna homohennist pirarhirytu [Synthesis and structure homogeneity of pyrargyrite]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 3, 26–31, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2023-3-4>

## SYNTHESIS AND STRUCTURE HOMOGENEITY OF PYRARGYRITE

The work is devoted to study peculiarities of obtaining single crystal of the  $Ag_3SbS_3$  compound (the analogue of natural pyrargyrite). The material is prospective for non-linear optics, sensor technology and optoelectronics. The single crystal of the  $Ag_3SbS_3$  compound was obtained with Bridgman-Stockbarger method in vertical two-zone resistance furnace with programmable temperature control. The temperature of the melt zone was 783 K, annealing zone – 663 K. Crystal growth was rapid 0,10-0,24 mm/h; the temperature gradient in the growth zone was 4-6 K/mm. For the synthesis, a pre-cleaned quartz ampoule with a composition that was vacuumed to a residual pressure of 10-2 Pa has been used. For the obtaining the single crystal of  $Ag_3SbS_3$  individual components (silver, antimonium and sulfur) with semiconductor purity were used. In order to analyze phase composition and calculate the crystal structure, the diffractogram of grown single crystal was obtained with using Diffractometer DRON- 4-13 (CuK $\alpha$ -radiation; the range  $10 \leq 2\theta \leq 80^\circ$ ; step  $0,02^\circ$ ; time  $15^\circ$ s). The crystal structure has been calculated by Rietveld method. A program package WinCSD was used for calculations. The crystal structure of single crystal of the  $Ag_3SbS_3$  belongs to trigonal system (Structure Type  $Ag_3AsS_3$  (Prustite); SG R3c; Pearson symbol hR14,161). The calculated lattice parameters are  $a = 1.10402(9)$  nm,  $b = 0.8713(1)$  nm,  $V = 0.9197(3)$  nm<sup>3</sup>. In the structure of  $Ag_3SbS_3$  Ag and S atoms are located in the site 18b and Sb atoms are in the site 6a. The study of the quantitative and qualitative composition of samples of the grown single crystal of the studied compound was carried out by the methods of energy dispersive spectroscopy (EDS) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) (scanning electron microscope Tescan Vega 3 LMU (SEM)). SEM images and results of energy dispersive X-ray analysis were obtained at a voltage of 20–25 kV under conditions of high vacuum ( $9.0 \cdot 10^{-2}$  Pa).

**Key words:** grows of crystal, crystal structure, sulfides, and unit cell.

**Актуальність проблеми та аналіз останніх досліджень і публікацій.** Бінарні, тернарні та тетрарні халькогенідні напівпровідникові матеріали займають важливе місце серед функціональних матеріалів завдяки різноманіттю фізичних властивостей, які роблять їх перспективними для практичного застосування (Abbas, et al., 2022; Andriyevsky, et al., 2019; Alhebshi, et al., 2022; Petrus, et al., 2018). Тернарні напівпро-

відникові сполуки часто мають деякі властивості кращі, ніж бінарні матеріали, що спонукає до інтенсивних досліджень в цій галузі. Вони використовуються в оптоелектроніці (Gan, et al., 2022; Liu, et al., 2020), нелінійній оптиці (Elkatlawy, et al., 2022; Chung, et al., 2014) сенсорній техніці (Halenkovič, et al., 2022, p. 1009) та енергетиці (Benseddik, et al., 2020; Fabini, 2019).

Сульфід  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  володіє широким спектром фізичних властивостей, що є причиною перспективи його практичного використання. Для прикладу, піраргірит має потенційне застосування в нелінійній оптиці (Ewen, et al., 1983).  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  може бути використаний як каталізатор для фотохімічного розкладу деяких шкідливих органічних речовин (катионних, аніонних і нейтральних барвників), метиленового синього, метилового оранжевого, родаміну 6G і малахітового зеленого (Gusain, et al., 2014). Згідно з (Govindaraj, et al., 2023) матеріали на основі  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  є ефективними термоелектриками.

**Мета дослідження.** Метою представленого наукового доробку є вирощування монокристалу сполуки  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , що є аналогом природнього мінералу піраргіриту, та дослідження його хімічного складу і структурної гомогенності.

**Експериментальна частина.** Для синтезу піраргіриту  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  використовували прості речовини високого ступеня чистоти: срібло (99,995%), стибій (99,999%) та сірку (99,999%), попередньо очищену багатократною вакуумною дистиляцією. Синтез вихідної шихти здійснювали у вакуумованій (0,13 Па) кварцовій ампулі з перемішуванням шляхом осьового обертання ампули (2 об/хв) у слабо похиленій печі опору з програмованим нагріванням і охолодженням. Режим синтезу: нагрівання до 723 К з швидкістю 50 К/год (витримка 24 год) та подальше підвищення температури з швидкістю 50 К/год до 823 К; витримка при максимальній температурі 12 год; охолодження з швидкістю 70 К/год до кімнатної температури.

Монокристал  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  вирощували методом Бріджмена-Стокбаргера у вертикальній двозонній печі опору (рис. 1) з програмованим регулятором температури. Температура зони розплаву складала 783 К, зони відпалу – 663 К. Вирощування проводили на монокристалічних затравках, сформованих попередньо у нижній (фігурній) частині ростового контейнера (рис. 2) методом збірної рекристалізації. Ріст кристалу відбувався з швидкістю 0,10–0,24 мм/год; градієнт температури у зоні росту складав 4–6 К/мм. Після відпалу протягом 72 год за температури 663 К кристали охолоджували до кімнатної температури з швидкістю 5 К/год.

Експериментальна дифрактограма (рис. 3) вирощеного монокристалу отримана на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 4-13

( $\text{CuK}_\alpha$  випромінювання,  $10 \leq 2\theta \leq 80^\circ$ , крок зйомки  $0,02^\circ$ , час відліку в точці  $15^\circ\text{C}$ ). Комплекс проведених розрахунків (пакет програм WinCSD (Akselrud, 2014) дозволяє стверджувати, що кристалічна структура тернарного халькогеніду  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  належить до тригональної сингонії (ПГ  $R3c$ ; СП  $hR14,161$ ). Параметри елементарної комірки становлять:  $a = 1,10402(9)$  нм,  $b = 0,8713(1)$  нм.

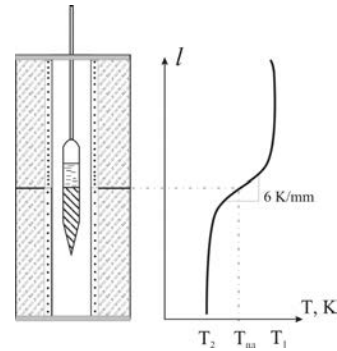


Рис. 1. Схема двозонної печі опору в методі Бріджмена-Стокбаргера

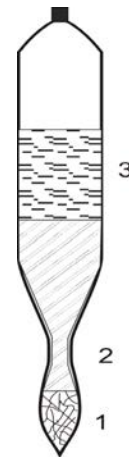


Рис. 2. Ростовий контейнер для вирощування монокристалу піраргіриту

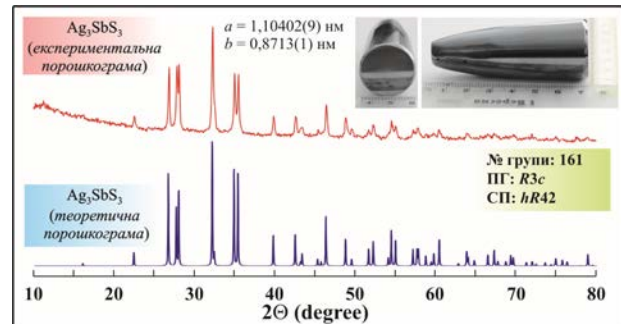
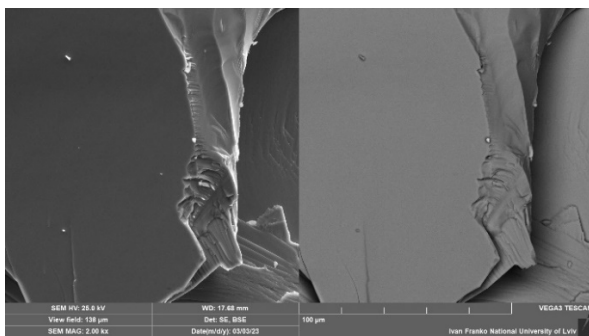


Рис. 3. Експериментальна (червона) та теоретична (синя) дифрактограми  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$

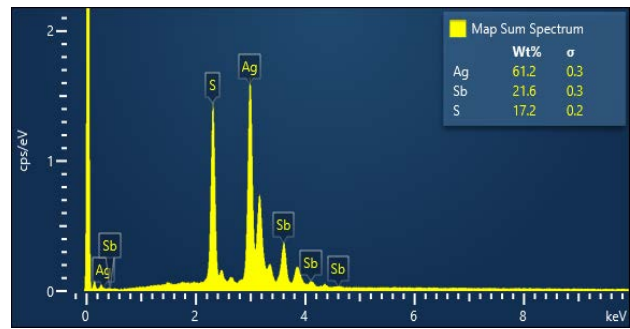
**Склад монокристалу.** Для дослідження поверхні монокристалу було застосовано декілька X-променевих методів, які є інформативними та корисними при вивченні синтезованих матеріалів. На рис. 4 представлено SEM-зображення поверхні синтезованого монокристалу сполуки  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ . Отримане SEM-зображення показує сколену поверхню монокристалу при збільшенні (800 x). Як видно з зображення, поверхня отриманого зрізу є гомогенною з чіткими ділянками, що характеризуються рівністю та хорошою кристалічністю. Вигляд отриманого зображення вказує на відсутність інших фаз.



**Рис. 4.** Зображення зрізу поверхні монокристалу сполуки  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  зі збільшенням 800 x

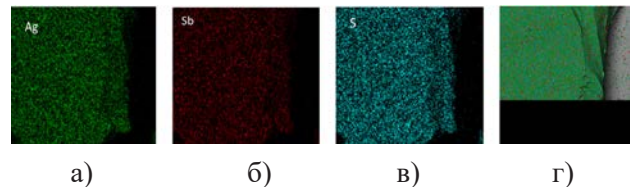
Склад вирощеного монокристалу був перевірений за допомогою EDS спектрів на зрізі досліджуваного зразка. На рис. 5f представлено EDS спектри отриманого монокристалу сполуки  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ . Як видно з рисунку, EDS спектри в цій структурі включають характерні смуги відповідно до електронів атомів Ag, Sb і S, які вказують на елементарний склад, що співпадає з номінальним для сполуки  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ . На вставці вказані масові співвідношення компонентів.

Також склад і розподіл індивідуальних атомів був перевірений з використанням EDX спектрів. На рис. 6 представлено мапи розподілу хімічних елементів для L-серії Ag, L-серії



**Рис. 5.** EDS спектри сполуки  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$

Sb і L-серії S (складові монокристалу  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ) і їх загальну мапу. EDX спектри підтверджують присутність всіх елементів сполуки  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ . Присутності інших хімічних елементів не встановлено, що підтверджує високу чистоту вихідних компонентів взятих для синтезу.



**Рис. 6.** EDX електронні мапи для атомів Ag (а), Sb (б), S (в); загальна EDX мапа (г)

Пораховане співвідношення  $n(\text{Ag}) : n(\text{Sb}) : n(\text{S})$  є приблизно рівним 3 : 1 : 3, що узгоджується з хімічною формулою  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ . Як видно з рисунків, всі компоненти рівномірно розподілені по поверхні досліджуваного зразка, що підтверджує однофазність і високу чистоту синтезованого монокристалу.

### Висновки

У роботі представлено результати вивчення особливостей отримання монокристалів сполуки  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  (аналог природнього мінералу піраргіриту), що є перспективним матеріалом для нелінійної оптики. Методами енергодисперсійної спектроскопії (EDS) та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX) встановлено якісний та кількісний склад зразків вирощеного монокристалу.

### ЛІТЕРАТУРА:

1. Abbas, Z., Fatima K., Gorczyca, I., Irfan, M. Alotaibi, N. Alshahrani, T., Raza, H. H., Muhammad S. Proposition of new stable rare-earth ternary semiconductor sulfides of type  $\text{LaTIS}_2$  (La = Er, Eu, Tb): Ab-initio study and prospects for optoelectronic, spintronic and thermoelectric applications. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2022, 146, 106662. doi: 10.1016/j.mssp.2022.106662
2. Andriyevsky, B., Kashuba, A. I., Kunyo I. M., Dorywalski, K., Semkiv, I. V., Karpa, I. V., Stakhura, V. B., Andriyevska, L., Piekarski, J., Piasecki, M. Electronic bands and dielectric functions of  $\text{In}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}\text{I}$  solid state solution with structural defects. *J. Electron. Mater.* 2019, 48, 5586-5594. doi: 10.1007/s11664-019-07404-2

3. Alhebshi, A., Sharaf Aldeen, E., Mim, R. S., Tahir B., Tahir, M. Recent advances in constructing heterojunctions of binary semiconductor photocatalysts for visible light responsive CO<sub>2</sub> reduction to energy efficient fuels: A review. *Int. J. Energy Res.* 2022, 46, 5523-5584. doi: 10.1002/er.7563
4. Petrus, R. Yu., Ilchuk, H. A., Sklyarchuk, V. M., Kashuba, A. I., Semkiv, I. V., Zmiiivska, E.O. Transformation of band energy structure of solid solutions CdMnTe. *J. Nano- electron. phys.* 2018, 10, 06042-1-06042-5. doi: 10.21272/jnep.10(6).06042
5. Gan, Y., Miao, N., Lan, P., Zhou, J., Elliott, S. R., Sun, Z. Robust design of high-performance optoelectronic chalcogenide crystals from high-throughput computation. *J. Am. Chem. Soc.* 2022, 144, 5878-5886. doi: 10.1021/jacs.1c12620
6. Liu, Y., Li, F., Huang, H., Mao, B., Liu, Y., Kang, Z. Optoelectronic and photocatalytic properties of I–III–VI QDs: Bridging between traditional and emerging new QDs, *J. Semicond.* 2020, 41, 091701-091713. doi: 10.1088/1674-4926/41/9/091701
7. Elkatlawy, S. M., El-Dosokey, A. H., Gomaa, H. M. Structural properties, linear, and non-linear optical parameters of ternary Se<sub>80</sub>Te<sub>20-x</sub>In<sub>x</sub> chalcogenide glass systems. *Boletín de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio.* 2022, 61, 203-209. doi: 10.1016/j.bsecv.2020.09.007
8. Chung, I., Kanatzidis, M. G. Metal chalcogenides: a rich source of nonlinear optical materials. *Chem. Mater.* 2014, 26, 849-869. doi: 10.1002/chin.201412230
9. Halenkovič, T., Baillieu, M., Gutwirth, J. Němec, P., Nazabal, V. Amorphous Ge – Sb – Se – Te chalcogenide films fabrication for potential environmental sensing and nonlinear photonics, *J. Materiomics.* 2022, 8, 1009-1019. doi: 10.1016/j.jmat.2022.02.013
10. Benseddik, N., Belkacemi, B., Boukabrane, F., Ameer, K., Mazari, H., Boumesjed, A., Benyahya N., Benamara, Z. Numerical study of AgInTe<sub>2</sub> solar cells using SCAPS. *Adv. Mater. Technol.*, 2020, 8(1), 1-9.
11. Fabini, D. H., Koerner, M., Seshadri, R. Candidate inorganic photovoltaic materials from electronic structure-based optical absorption and charge transport proxies. *Chem. Mater.* 2019, 31, 1561-1574. doi: 10.1021/acs.chemmater.8b04542
12. Ewen P.J.S., Taylor W. The low-temperature Raman spectra of pyrargyrite (Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>). *Solid Stat. Comm.* 1983, 45(3), 227-230. doi: 10.1016/0038-1098(83)90469-6
13. Gusain, M., Rawat, P., Nagarajan, R. Soft chemical synthesis of Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub> with efficient and recyclable visible light photocatalytic properties. *Mat. Res. Bull.* 2014, 60, 872-875. doi: 10.1016/j.materresbull.2014.09.084
14. Govindaraj, P., Murugan, K., Veluswamy, P., Salleh, F., Venugopal, K. Efficacy of pyrostilpnite (Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>) mineral as thermoelectric material: a first principles study. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2023, 162, 107513. doi: 10.1016/j.mssp.2023.107513
15. Akselrud, L., Grin, Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* 2014, 47, 803-805. doi: 10.1107/S1600576714001058

#### REFERENCES:

1. Abbas, Z., Fatima K., Gorczyca, I., Irfan, M. Alotaibi, N. Alshahrani, T., Raza, H. H., Muhammad S. (2022). Proposition of new stable rare-earth ternary semiconductor sulfides of type LaTlS<sub>2</sub> (La = Er, Eu, Tb): Ab-initio study and prospects for optoelectronic, spintronic and thermoelectric applications. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 146, 106662. doi: 10.1016/j.mssp.2022.106662
2. Andriyevsky, B., Kashuba, A. I., Kunyo I. M., Dorywalski, K., Semkiv, I. V., Karpa, I. V., Stakhura, V. B., Andriyevska, L., Piekarski, J., Piasecki, M. (2019). Electronic bands and dielectric functions of In<sub>0.5</sub>Tl<sub>0.5</sub>I solid state solution with structural defects. *J. Electron. Mater.* 48, 5586-5594. doi: 10.1007/s11664-019-07404-2
3. Alhebshi, A., Sharaf Aldeen, E., Mim, R. S., Tahir B., Tahir, M. (2022). Recent advances in constructing heterojunctions of binary semiconductor photocatalysts for visible light responsive CO<sub>2</sub> reduction to energy efficient fuels: A review. *Int. J. Energy Res.* 46, 5523-5584. doi: 10.1002/er.7563
4. Petrus, R. Yu., Ilchuk, H. A., Sklyarchuk, V. M., Kashuba, A. I., Semkiv, I. V., Zmiiivska, E.O. (2018). Transformation of band energy structure of solid solutions CdMnTe. *J. Nano- electron. phys.* 10, 06042-1-06042-5. doi: 10.21272/jnep.10(6).06042
5. Gan, Y., Miao, N., Lan, P., Zhou, J., Elliott, S. R., Sun, Z. (2022). Robust design of high-performance optoelectronic chalcogenide crystals from high-throughput computation. *J. Am. Chem. Soc.* 144, 5878-5886. doi: 10.1021/jacs.1c12620
6. Liu, Y., Li, F., Huang, H., Mao, B., Liu, Y., Kang, Z. (2020). Optoelectronic and photocatalytic properties of I–III–VI QDs: Bridging between traditional and emerging new QDs, *J. Semicond.* 41, 091701-091713. doi: 10.1088/1674-4926/41/9/091701
7. Elkatlawy, S. M., El-Dosokey, A. H., Gomaa, H. M. (2022). Structural properties, linear, and non-linear optical parameters of ternary Se<sub>80</sub>Te<sub>20-x</sub>In<sub>x</sub> chalcogenide glass systems. *Boletín de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio.* 61, 203-209. doi: 10.1016/j.bsecv.2020.09.007
8. Chung, I., Kanatzidis, M. G. (2014). Metal chalcogenides: a rich source of nonlinear optical materials. *Chem. Mater.* 26, 849-869. doi: 10.1002/chin.201412230

9. Halenkovič, T., Baillieul, M., Gutwirth, J. Němec, P., Nazabal, V. (2022). Amorphous Ge – Sb – Se – Te chalcogenide films fabrication for potential environmental sensing and nonlinear photonics, *J. Materiomics*. 8, 1009-1019. doi: 10.1016/j.jmat.2022.02.013
10. Benseddik, N., Belkacemi, B., Boukabrine, F., Ameer, K., Mazari, H., Boumesjed, A., Benyahya N., Benamara, Z. (2020). Numerical study of AgInTe<sub>2</sub> solar cells using SCAPS. *Adv. Mater. Technol.*, 8(1), 1-9.
11. Fabini, D. H., Koerner, M., Seshadri, R. (2019). Candidate inorganic photovoltaic materials from electronic structure-based optical absorption and charge transport proxies. *Chem. Mater*. 31, 1561-1574. doi: 10.1021/acs.chemmater.8b04542
12. Ewen P.J.S., Taylor W. (1983). The low-temperature Raman spectra of pyrrargyrite (Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>). *Solid Stat. Comm.* 45(3), 227-230. doi: 10.1016/0038-1098(83)90469-6
13. Gusain, M., Rawat, P., Nagarajan, R. (2014). Soft chemical synthesis of Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub> with efficient and recyclable visible light photocatalytic properties. *Mat. Res. Bull.* 60, 872-875. doi: 10.1016/j.materresbull.2014.09.084
14. Govindaraj, P., Murugan, K., Veluswamy, P., Salleh, F., Venugopal, K. (2023). Efficacy of pyrostilpnite (Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>) mineral as thermoelectric material: a first principles study. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 162, 107513. doi: 10.1016/j.mssp.2023.107513
15. Akselrud, L., Grin, Yu. (2014). WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* 47, 803-805. doi: 10.1107/S1600576714001058