

УДК 548.73:546.[57+86/.87]'22

Смітюх О.В., к.х.н.; Марчук О.В., к.х.н., доц.

## ВПЛИВ ЗАМІЩЕННЯ $\text{Bi} \rightarrow \text{Sb}$ НА СТРУКТУРНІ ЗМІНИ У МЕЖАХ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_2$ ( $x = 0-1$ )

Кафедра хімії та технологій, Волинський національний університет  
імені Лесі Українки, пр. Волі 13, 43025 м. Луцьк, Україна;  
e-mail: Marchuk.Oleg@vnu.edu.ua

Робота присвячена вивченню впливу ізовалентного заміщення на параметри структурних елементів кристалічної структури твердих розчинів  $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_2$  ( $x = 0 - 1$ ). Обмежуючі ізоструктурні фази твердого розчину кристалізуються в кубічній сингонії (ПГ  $Fm-3m$ ). Зразки окремих складів твердого розчину  $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_2$  ( $x = 0 - 1$ ) синтезовані у кварцових вакуумованих ( $10^{-2}$  Па) контейнерах в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30. Рентгенівські порошкограми, які були отримані на дифрактометрі DRON 4-13, проаналізовано з використанням програмного пакету WINCSD. Візуалізація кристалічної структури зроблена за допомогою програми VESTA. Варто зазначити, що метод твердофазних реакцій дозволяє отримувати достатньо чисті матеріали, які придатні для вимірювання фізичних властивостей. Зміна параметрів комірки в межах твердого розчину описується позитивним відхиленням від правила Вегарда. У структурі заповнені лише всі октаедричні порожнини, що свідчить про перспективу можливого легування атомами з малим радіусом, які, ймовірно, можуть бути локалізовані в тетраедричних порожнинах. Зміна об'єму октаедричних порожнин має лінійний характер.

**Ключові слова:** кристалічна структура; твердий розчин; елементарна комірка.

### Вступ

Матеріали на основі сульфідів  $\text{AgSbS}_2$  є перспективними, про що засвідчують відповідні наукові доробки. Зокрема автори Capistrán-Martínez Jesús і Nair P.K. [1] отримували фотопровідні тонкі плівки на їх основі. Daniel T. [2] та інші автори досліджень стверджують, що  $\text{AgSbS}_2$  являє собою перспективний поглинаючий матеріал для фотовольтаїки.

Структурні особливості сполуки  $\text{AgBiS}_2$  почали вивчатися давно. Особливо важливим є дослідження мережі зв'язків Ag-Bi-S. За різних умов синтезу отримуються 5 типів кристалічної структури цієї фази:  $P4/mmm$ ,  $R-3m$ ,  $F-3dm$ ,  $C2/m$  і  $I4_1/amd$  [3]. За температури 770 К кристалічна структура  $\text{AgBiS}_2$  описується кубічною гранецентрованою коміркою. Такий матеріал володіє досить перспективними фізичними властивостями. Зокрема, Tatsuya Nakazawa та ін. [4] стверджують, що їм вдалося отримати перспективні матеріали на основі  $\text{AgBiS}_2$  для фотодекторів, які працюють в ближній інфра-

червоній області. Група вчених [5] встановила, що сонячні батареї, виготовлені на основі нанокристалів  $\text{AgBiS}_2$ , дозволяють досягти 5.5 % ефективності перетворення сонячної енергії. Окрім того, термоелектричні властивості  $\text{AgBiS}_2$  є конкуруючими, зокрема, і через те, що містять дружні до природи елементи.

Досить ефективним виявляється заміщення атомів Bi атомами Sb. Синтезовані сольвотермальним синтезом такі матеріали містять значну домішковість. Проте навіть в цих умовах, матеріали виявляють низьку теплопровідність ( $0,21 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  за температури 333 К) [6]. Відкритим залишається питання пошуку методу отримання високочистих матеріалів неперервного твердого розчину  $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_2$  ( $x = 0 - 1$ ).

У цій роботі, ми презентуємо метод твердофазних реакцій як альтернативний сольвотермальному методу, оскільки він дозволяє отримувати достатньо якісні матеріали, які придатні для вимірювання фізичних властивостей.

### Експериментальна частина

На рис. 1 представлено концентраційний тетраедр системи Ag – Sb – Bi – S. Матеріали для дослідження були синтезовані в межах квазібінарного перерізу  $\text{AgSbS}_2$  –  $\text{AgBiS}_2$  квазіпотрійної системи  $\text{Ag}_2\text{S}$  –  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  –  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

Синтез зразків досліджуваного твердого розчину можна здійснити трьома способами:

- з чистих елементів:  $\text{Ag} + \text{Bi} + \text{Sb} + \text{S}$ ;
- з бінарних сполук:  $\text{Ag}_2\text{S} + \text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{Sb}_2\text{S}_3$ ;
- з потрійних сполук:  $\text{AgBiS}_2 + \text{AgSbS}_2$ .

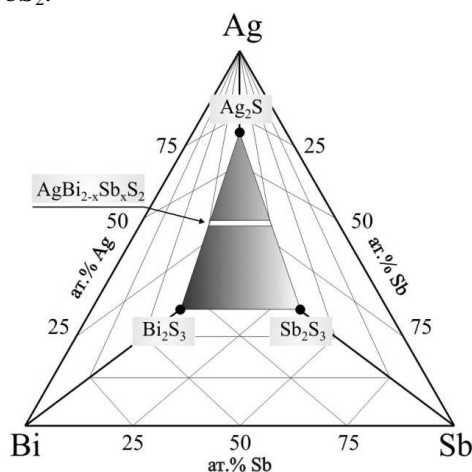


Рис. 1. Концентраційний тетраедр системи Bi – Sb – Ag – S.

**Синтез.** Наважки зразків для дослідження були підготовлені з високочистих компонентів у кварцових ампулах. Синтез сплавів проводили у вакуумованих контейнерах в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30 згідно з наступним режимом: нагрів до температури  $1150^\circ\text{C}$  із швидкістю  $12^\circ\text{C}/\text{год}$ ; витримка за температури  $1150^\circ\text{C}$  протягом 4 годин; охолодження до температури  $500^\circ\text{C}$  із швидкістю  $12^\circ\text{C}/\text{год}$ ; гомогенізуючий відпал за температури  $500^\circ\text{C}$  протягом 500 годин; гартування синтезованих сплавів (без розгерметизації контейнерів) у воду кімнатної температури.

**РСА.** Рентгенівські дифрактограми отримували на дифрактометрі DRON 4-13 ( $\text{CuK}\alpha$  - випромінення,  $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ , крок зйомки  $0.05^\circ$ , експозиція у кожній точці 18 с).

Їх обрахунок проводили, використовуючи пакет програм WinCSD [7].

### Результати обговорення

Ідентифікація синтезованих зразків проводилась методами порошкової дифрактометрії. На рис. 2 (1-5) представлені спостережувані, розраховані та різниці дифрактограми синтезованих сульфідів.

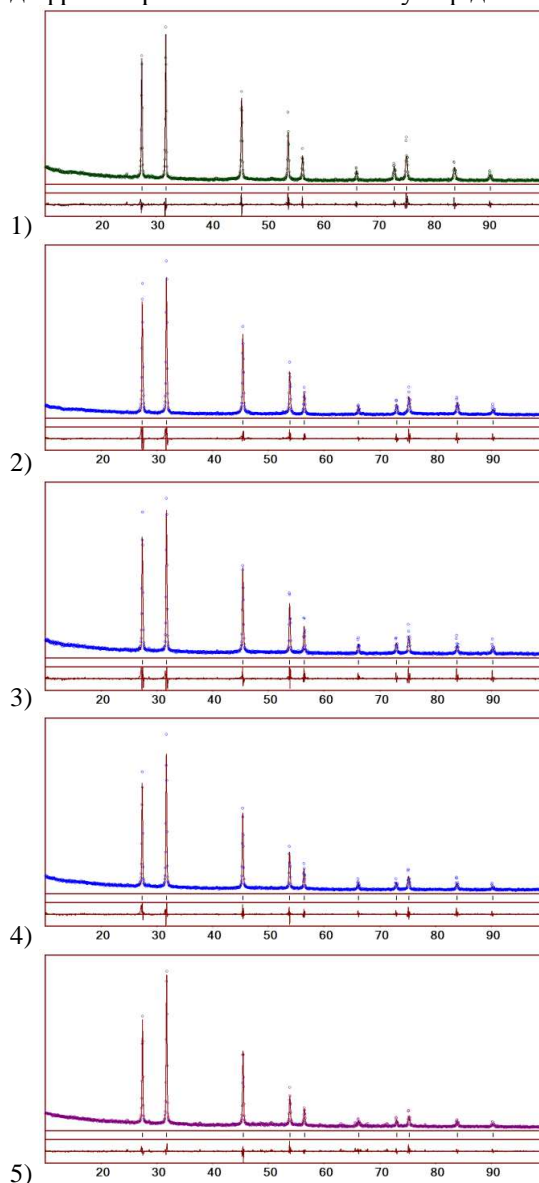
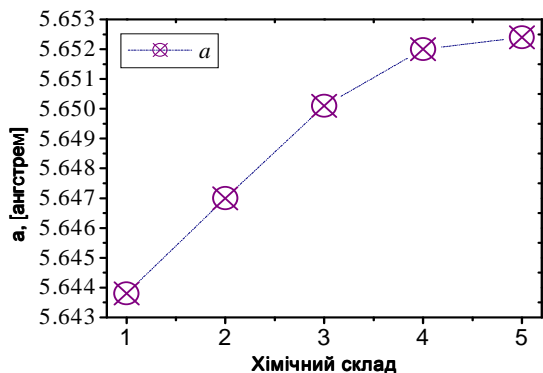


Рис. 2. Спостережувані, розраховані та різниці дифрактограми сульфідів:

- $\text{X}(\text{AgBi})\text{S}_2$ ;
- $\text{X}(\text{AgSb}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})\text{S}_2$ ;
- $\text{X}(\text{AgSb}_{0.50}\text{Bi}_{0.50})\text{S}_2$ ;
- $\text{X}(\text{AgSb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25})\text{S}_2$ ;
- $\text{X}(\text{AgSb})\text{S}_2$ .

Зміна параметрів комірки у межах твердого розчину  $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_2$  ( $x = 0 - 1$ ) має

лінійний характер в межах  $x = 0 - 0.5$ . Проте, в межах  $x = 0.5 - 1$  спостерігається позитивне відхилення від правила Вегарда (рис. 3), що вказує на цікаві особливості цього твердого розчину, оскільки атоми з невеликими радіусами володіють невеликим коефіцієнтом стиснення, що призводить до позитивного відхилення від правила Вегарда і може бути зумовлене зміною природи хімічних зв'язків при заміні атомів  $\text{Bi} \rightarrow \text{Sb}$  [8].



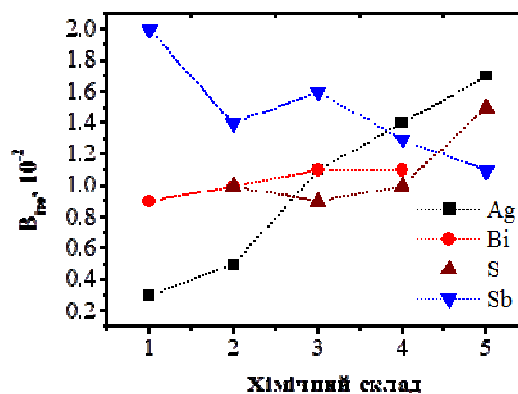
**Рис. 3.** Залежність параметрів комірки від складу твердого розчину  $(1 - \text{X}(\text{AgBi})\text{S}_2; 2 - \text{X}(\text{AgSb}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})\text{S}_2; 3 - \text{X}(\text{AgSb}_{0.50}\text{Bi}_{0.50})\text{S}_2; 4 - \text{X}(\text{AgSb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25})\text{S}_2; 5 - \text{X}(\text{AgSb})\text{S}_2)$ .

Зміни в комірці викликають відповідні зміни і в теплових параметрах. Із рис. 4 помітно, що кількісні показники вирівнюються при повному заміщенні атомів  $\text{Bi}$  на атоми  $\text{Sb}$ .

**Таблиця 1.** Теплові коливання

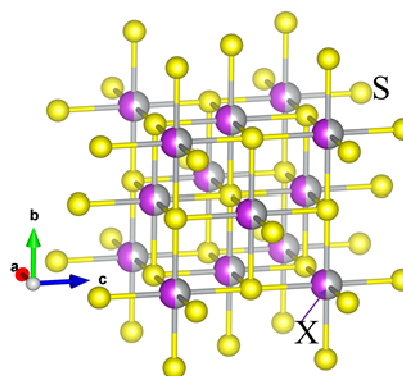
Хімічний склад	$B_{130}$			
	Ag	Bi	Sb	S
1	0.3(4)	0.9(3)	-	2.0(5)
2	0.5(1)	1.0(1)	1.0(6)	1.4(2)
3	1.1(4)	1.1(4)	0.9(7)	1.6(6)
4	1.4(6)	1.1(3)	1.0(1)	1.3(2)
5	1.7(7)	-	1.5(3)	1.1(6)

Кристалічна структура (рис. 5) твердого розчину  $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_2$  ( $x = 0 - 1$ ) характеризується щільним упакуванням атомів в кубічній сингонії (просторова група  $Fm-3m$ ). У досліджуваних структурах атоми металів локалізовані в ПСТ  $4a$  як статистична суміш. Варто зазначити, що в межах твердого розчину  $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_2$  ( $x = 0 - 1$ ) частка атомів  $\text{Ag}$  залишається постійною. Натомість, частка атомів  $\text{Sb}$  зростає.



**Рис. 4.** Залежність теплових коливань ( $B_{130}$ ) атомів від хімічного складу твердого розчину  $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_2$  ( $x = 0 - 1$ ): (1 -  $\text{X}(\text{AgBi})\text{S}_2$ ; 2 -  $\text{X}(\text{AgSb}_{0.25}\text{Bi}_{0.75})\text{S}_2$ ; 3 -  $\text{X}(\text{AgSb}_{0.50}\text{Bi}_{0.50})\text{S}_2$ ; 4 -  $\text{X}(\text{AgSb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25})\text{S}_2$ ; 5 -  $\text{X}(\text{AgSb})\text{S}_2$ ).

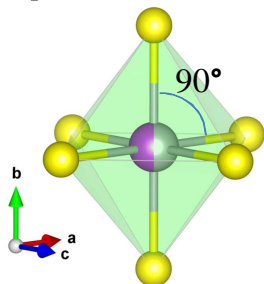
Зважаючи на те, що атомний радіус  $\text{Sb}$  є дещо менший в порівнянні з атомним радіусом  $\text{Bi}$ , у структурі відбуваються відповідні зміни, які мають практично лінійний характер зі збільшенням частки атомів  $\text{Sb}$ . Оскільки координаційне оточення атомів у позиції  $4a$  є октаедром (рис. 6), важливим є простежити зміни в параметрах поліедра. Міжатомні відстані  $\delta(\text{X} - \text{S})$  збільшуються у висхідному порядку (рис. 7), що призводить до відповідної зміни об'єму поліедра. Величина інших параметрів (індексів спотворення, ефективного координаційного числа) вказують на те, що поліедр має ідеальну будову.



**Рис. 5.** Укладка атомів в елементарній комірці.

Окрім вище сказаного, варто зазначити, що у структурі лише октаедричні порожнини повністю зайняті (рис. 8), що можна побачити виходячи з побудови другого

координаційного оточення, яке власне являє собою кубооктаедр у вузлах якого знаходяться атоми сульфуру, а внутрішню систему позицій заповнюють атоми X. Таким чином, стає зрозуміло, що матеріал можна легувати атомами різних хімічних елементів, що мають відносно невеликий атомний радіус. Очікувано можна прогнозувати, що такі атоми локалізуватимуться в тетраедричних порожнинах.



Середня довжина зв'язку = 2.8240 Å  
 Об'єм поліедра = 30.0284 Å<sup>3</sup>  
 Індекс спотворення  
 (довжини зв'язку) = 0.00000  
 Квадратичне видовження = 1.0000  
 Ефективне координаційне число = 6.0000

Рис. 6. Октаедричне оточення атомів X в структурі X(AgBi)S<sub>2</sub>.

Таблиця 2. Міжатомні віддалі

Хімічний склад	$\delta(X-S)$ , Å
X(AgBi)S <sub>2</sub>	2.8219(1)
X(AgSb <sub>0.25</sub> Bi <sub>0.75</sub> )S <sub>2</sub>	2.8233(8)
X(AgSb <sub>0.50</sub> Bi <sub>0.50</sub> )S <sub>2</sub>	2.8251(1)
X(AgSb <sub>0.75</sub> Bi <sub>0.25</sub> )S <sub>2</sub>	2.8261(8)
X(AgSb)S <sub>2</sub>	2.8262(1)

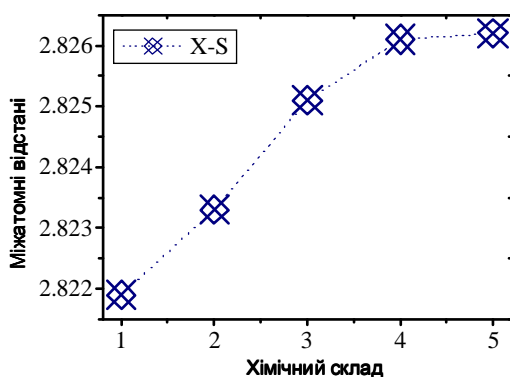


Рис. 7. Залежність міжатомних віддалей  $\delta(X-S)$  від складу твердого розчину (1 – X(AgBi)S<sub>2</sub>; 2 – X(AgSb<sub>0.25</sub>Bi<sub>0.75</sub>)S<sub>2</sub>; 3 – X(AgSb<sub>0.50</sub>Bi<sub>0.50</sub>)S<sub>2</sub>; 4 – X(AgSb<sub>0.75</sub>Bi<sub>0.25</sub>)S<sub>2</sub>; 5 – X(AgSb)S<sub>2</sub>).

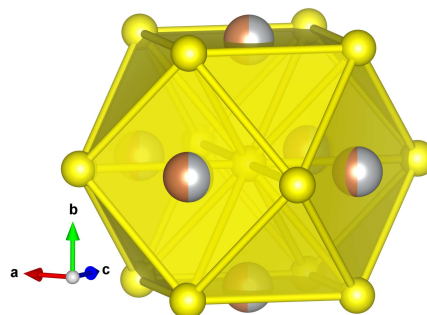


Рис. 8. Друге координаційне оточення в структурі твердого розчину AgBi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>S<sub>2</sub> (x = 0 – 1).

Оскільки у структурі зайняті лише октаедричні порожнини, а відстані за рахунок заміщення атомів зростають, то важливо зазначити, що така ж тенденція спостерігається і у змінах об'єму октаедра [XS<sub>6</sub>] (рис. 9).

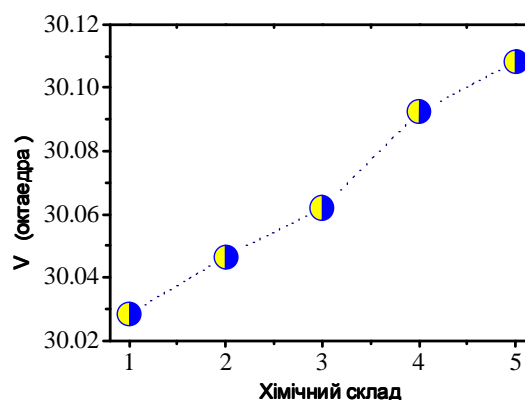


Рис. 9. Залежність об'єму октаедра від заміщення Bi → Sb (1 – X(AgBi)S<sub>2</sub>; 2 – X(AgSb<sub>0.25</sub>Bi<sub>0.75</sub>)S<sub>2</sub>; 3 – X(AgSb<sub>0.50</sub>Bi<sub>0.50</sub>)S<sub>2</sub>; 4 – X(AgSb<sub>0.75</sub>Bi<sub>0.25</sub>)S<sub>2</sub>; 5 – X(AgSb)S<sub>2</sub>).

Зважаючи на усе вище сказане, можна стверджувати, що матеріал на основі твердого розчину AgBi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>S<sub>2</sub> (x = 0 – 1) є досить перспективним на предмет дослідження фізичних властивостей. Зокрема, такий характер змін у кристалічній структурі внаслідок заміщення атомів Bi → Sb, очевидно впливає на зміну кількості носіїв заряду, а це в свою чергу вносить зміни в теплопровідність та інші фізичні параметри.

### Висновки

Кристалічна структура дослідженого твердого розчину є цікавою з точки зору

можливості легування і отримання матеріалів з наперед заданими властивостями на його основі. Використання методу твердофазних реакцій для отримання цих матеріалів має перевагу в порівнянні із сольвотермальним методом, оскільки дозволяє отримувати гомогенні однофазні матеріали.

#### Список використаних джерел

1. Capistrán-Martínez Jesús, Nair P.K. Photoconductive thin films of  $\text{AgSbS}_2$  with cubic crystalline structure in solar cells. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*. 2015, 212(12), 2869–2876.
2. Daniel T., Henry J., Mohanraj K., Sivaku G.  $\text{AgSbS}_2$  and  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  absorber materials for photovoltaic applications. *Materials Chemistry and Physics*. 2016, 181, 4150–421. Doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.06.077.
3. Ming-Gang Ju, Jun Dai, Liang M, Yuanyuan Zhou, Xiao Cheng Zeng.  $\text{AgBiS}_2$  as a low-cost and eco-friendly all-inorganic photovoltaic material: nanoscale morphology–property relationship.

*Nanoscale Adv.* 2020, 2, 770–776. Doi: 10.1039/C9NA00505F.

4. Tatsuya Nakazawa, Donghyun Kim, Yusuke Oshima, Hiroki Sato, Jusang Park, Hyungjun Kim. Synthesis and Application of  $\text{AgBiS}_2$  and  $\text{Ag}_2\text{S}$  Nanoinks for the Production of IR Photodetectors. *ACS Omega*. 2021, 6, 20710–20718.

5. M. Zafer Akgul, Alberto Figueroba, Santanu Pradhan, Yu Bi, Gerasimos Konstantatos. Low-Cost RoHS Compliant Solution Processed Photovoltaics Enabled by Ambient Condition Synthesis of  $\text{AgBiS}_2$  Nanocrystals. *ACS Photonics*. 2020, 7, 588–595.

6. Manimozhi T., Kavirajan S., Kamala Bharathi K., Senthil Kumar E., Navaneethan M. Ultra-low thermal conductivity of  $\text{AgBiS}_2$  via Sb substitution as a scattering center for thermoelectric applications. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2022, 33, 12615–12628. Doi: 10.1007/s10854-022-08211-y.

7. Grin Y., Akselrud L. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* 2014, 47(2), 803–805. Doi: 10.1107/s1600576714001058.

8. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. Ленинград: Химия, 1980. С. 208.

Стаття надійшла до редакції: 20.10.2022.

### EFFECT OF THE SUBSTITUTION OF $\text{Bi} \rightarrow \text{Sb}$ ON THE STRUCTURE CHANGES WITHIN THE $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_2$ ( $x = 0 - 1$ ) SOLID SOLUTION

Smitiukh O.V., Marchuk O.V.

*Department of Chemistry and Technologies, Lesya Ukrainka Volyn National University, Volye ave, 13, 43025 Lutsk, Ukraine; e-mail: Marchuk.Oleg@vnu.edu.ua*

The work is devoted to study effect of the isovalent substitution on the parameter of structure elements of the crystal structure of the  $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_2$  ( $x = 0 - 1$ ) solid solution. The limited isostructural phases of the solid solution have a cubic system with space group  $Fm\bar{3}m$ . The samples of individual composition of the  $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_2$  ( $x = 0 - 1$ ) solid solution were obtained in quartz vacuumed ampoules in an electric muffle furnace with MP-30 software control of technological processes. The X-ray powder diffractograms that were recorded with using the DRON 4-13 diffractometer have been analyzed using WinCSD software package. The visualization of the crystal structure has been made with VESTA program. It is worth noting that the method of solid phase reactions allows synthesizing sufficiently pure materials, which are suitable for the measure of physical properties. The change of cell parameters within a solid solution is described by a positive deviation from the Vegard's law. Only all octahedral voids are filled in the structure. It is important to see the prospect of possible alloying by atoms with small atomic radii, which may be localized in tetrahedral voids. The change of volume of the octahedral voids is linear.

**Keywords:** crystal structure; solid solution; unit cell.

### References

1. Capistrán-Martínez Jesús, Nair P.K. Photoconductive thin films of  $\text{AgSbS}_2$  with cubic crystalline structure in solar cells. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*. 2015, 212(12), 2869–2876.
2. Daniel T., Henry J., Mohanraj K., Sivaku G.  $\text{AgSbS}_2$  and  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  absorber materials for photovoltaic applications. *Materials Chemistry and Physics*. 2016, 181, 4150–421. Doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.06.077.
3. Ming-Gang Ju, Jun Dai, Liang M, Yuanyuan Zhou, Xiao Cheng Zeng.  $\text{AgBiS}_2$  as a low-cost and eco-friendly all-inorganic photovoltaic material: nanoscale morphology–property relationship. *Nanoscale Adv.* 2020, 2, 770–776. Doi: 10.1039/C9NA00505F.
4. Tatsuya Nakazawa, Donghyun Kim, Yusuke Oshima, Hiroki Sato, Jusang Park, Hyungjun Kim. Synthesis and Application of  $\text{AgBiS}_2$  and  $\text{Ag}_2\text{S}$  Nanoinks for the Production of IR Photodetectors. *ACS Omega*. 2021, 6, 20710–20718.
5. M. Zafer Akgul, Alberto Figueroba, Santanu Pradhan, Yu Bi, Gerasimos Konstantatos. Low-Cost RoHS Compliant Solution Processed Photovoltaics Enabled by Ambient Condition Synthesis of  $\text{AgBiS}_2$  Nanocrystals. *ACS Photonics*. 2020, 7, 588–595.
6. Manimozhi T., Kavirajan S., Kamala Bharathi K., Senthil Kumar E., Navaneethan M. Ultra-low thermal conductivity of  $\text{AgBiS}_2$  via Sb substitution as a scattering center for thermoelectric applications. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2022, 33, 12615–12628. Doi: 10.1007/s10854-022-08211-y.
7. Grin Y., Akselrud L. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* 2014, 47(2), 803–805. Doi: 10.1107/s1600576714001058.
8. Vasserman I.M. Khymycheskoe osazhdenye iz rastvorov. Leningrad: *Khymiya*, 1980. S. 208 (in Russ.).