

Потрійні сполуки AgBiS_2 , AgBiSe_2 , Ag_8SnS_6 та Ag_8SnSe_6 володіють конгруентним характером плавлення та кристалізуються: ВТМ- $\text{AgBiS}(\text{Se})_2$ в ПГ $Fm-3m$, НТМ- $\text{AgBiS}(\text{Se})_2$ в ПГ $P-3m1$; ВТМ- Ag_8SnS_6 в ПГ $F-43m$, НТМ- Ag_8SnS_6 в ПГ $Pna2_1$, Ag_8SnSe_6 в ПГ $Pmn2_1$. При 570 К спостерігається для AgBiS_2 ВТ кубічна модифікація (ПГ $Fm-3m$), а для AgBiSe_2 – НТ гексагональна (тригональна, ПГ $P-3m1$). Присутність саме цих модифікацій узгоджується з даними робіт [1, 2], де для AgBiS_2 температура фазового переходу становить ~ 468 К, а для AgBiSe_2 – близько 580 К. Аргіродитні сполуки (аналоги Ag_8GeS_6): Ag_8SnS_6 , Ag_8SnSe_6 , властивості яких представлені в публікаціях [3, 4], та сплави на їх основі незалежно від умов гарту кристалізуються в НТМ з ПГ $Pna2_1$ та ПГ $Pmn2_1$ відповідно.

Побудовані діаграми систем $\text{AgBiS}(\text{Se})_2\text{--Ag}_8\text{SnS}(\text{Se})_6$ є евтектичного типу з температурами плавлення евтектики ~ 942 К та ~ 905 К при 30 мол. % Ag_8SnS_6 та 50 мол. % Ag_8SnSe_6 відповідно. Також протікають нонваріантні процеси, що пов'язані з поліморфізмом вихідних сполук, розчинність на основі яких складає близько 5 мол. % при температурі відпалу.

Отже, у результаті дослідження побудовано діаграми стану систем $\text{AgBiS}(\text{Se})_2\text{--Ag}_8\text{SnS}(\text{Se})_6$; встановлено евтектичний тип взаємодії з незначними твердими розчинами на основі модифікацій вихідних компонентів.

Список літератури

[1] Tesfaye F., Lindberg D. Thermochemical properties of selected ternary phases in the Ag–Bi–S system. *Journal of Materials Science*. 2016. Vol. 51, № 12. P. 5750–5759.

<https://doi.org/10.1007/s10853-016-9877-8>

[2] Jang H., Jung Y. S., Oh M.-W. Advances in thermoelectric AgBiSe_2 : Properties, strategies, and future challenges. *Heliyon*. 2023. Vol. 9, № 11. P. e21117.

<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e21117>

[3] Gorochov O. *Les composés Ag_8MX_6 ($M=\text{Si, Ge, Sn}$ et $X=\text{S, Se, Te}$)* // *Bulletin de la Société Chimique de France*. 1968. Vol. 101, № 6. P. 2263–2275.

[4] Babanly M. B., Yusibov Y. A., Imamaliyeva S. Z., Babanly D. M., Alverdiyev I. J. Phase Diagrams in the Development of the Argyrodite Family Compounds and Solid Solutions Based on Them / *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2024. Vol. 45, № 3. P. 228–255.

<https://doi.org/10.1007/s11669-024-01088-w>

Електронна структура кристала ZnS з домішкою Co , модифікована вакансією S

С.В. Сиротюк

*Національний університет «Львівська політехніка», 12 С. Бандери, Львів, Україна
79013 stepan.v.syrotiuk@lpnu.ua*

Розглядається на основі надкомірки $2\times 2\times 2$ задача про вплив домішки перехідного елемента Co та вакансії атома S на структуру електронних енергетичних зон сфалеритного кристала ZnS . Всі розрахунки виконані з урахуванням спінової поляризації з перших принципів за допомогою комплексу програмних модулів Abinit [1]. Матриця ефективного гамільтоніана формувалась на основі базису проєкційно приєднаних хвиль (PAW) [2]. Результати розрахунку густини електронних станів наведені на рисунках 1, 2.

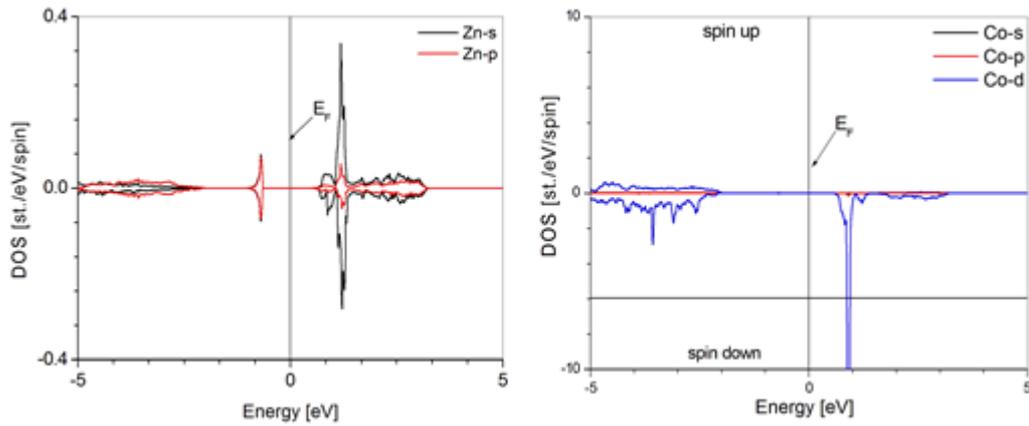


Рис. 1. Поляризовані за спіном парціальні густини електронних станів на атомах Zn та Co.

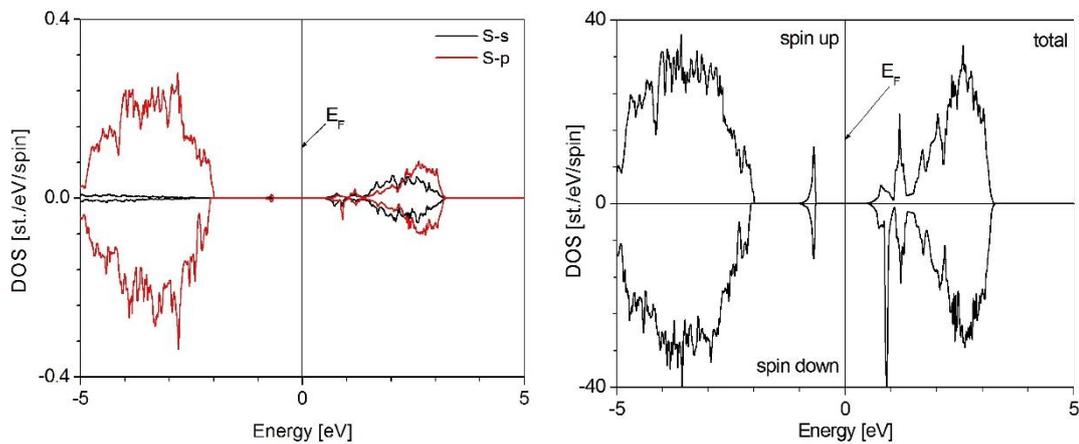


Рис. 2. Поляризовані за спіном парціальні й повні густини електронних станів.

На рисунках 1, 2 присутня нижче рівня Фермі симетрична відносно осі енергії крива, яка формується електронами на атомах Zn *p* симетрії. Ці стани з'явилися після введення вакансії атома S. Парціальний внесок у них самого атома S незначний. Фундаментальна щілина становить 1.10 eV та 1.12 eV для електронів зі спіном вгору та вниз, відповідно. Магнітний момент надкомірки дорівнює $3 \mu_B$. Внесок у магнітний момент самого атома Co складає $2.48 \mu_B$.

[1] X. Gonze, F. Jollet, F. Abreu Araujo, D. Adams et al., *Comput. Phys. Commun.* **205**, 106 (2016).

[2] P. E. Blöchl, *Phys. Rev.* **B50**, 17953 (1994).