

УДК 54.03; 544.032

**ИЗМЕНЕНИЕ ПЛАСТИЧНОСТИ Ag_2S ПРИ ПЕРЕХОДЕ
ИЗ МОНОКЛИННОЙ В СУПЕРИОННУЮ КУБИЧЕСКУЮ ФАЗУ**© 2025 Ю. С. Тверьянович^{1, *}, К. С. Кравчук²¹ *Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
198504, Россия, Санкт-Петербург, Университетский пр-т, 26*² *Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов,
108840, Россия, Троицк, ул. Центральная, 7а*

* e-mail: y.tveryanovich@spbu.ru

Поступила в редакцию 02.12.2024

После доработки 09.12.2024

Принята к публикации 27.02.2025

Температурная зависимость микротвердости Ag_2S измерена в области температур перехода из моноклинной в кубическую кристаллическую модификацию. Полученные экспериментальные данные обсуждаются с учетом аномально высокой пластичности этого соединения и суперионной природы его кубической модификации.

Ключевые слова: пластичные полупроводники, халькогенидные стекла, халькогениды серебра, металлофильные взаимодействия, фазовые переходы, микротвердость, пластичность

DOI: 10.31857/S0132665125010044, **EDN:** EAIWVW**ВВЕДЕНИЕ**

И кристаллические неорганические полупроводники, и неорганические стекла образованы ковалентными связями. Именно ковалентными связями обусловлен активационный характер электронной проводимости полупроводников и само явление стеклообразования. Ковалентные связи характеризуются короткодействием и направленностью. Этим объясняется высокая хрупкость неорганических полупроводников и стекол. Интенсивное развитие гибкой оптроники сформировало устойчивую потребность в пластичных полупроводниках и оптических материалах.

Эту нишу, хотя и с некоторыми трудностями, успешно занимают органические полупроводники и стеклообразные полимеры. Однако не следует забывать, что они также образованы ковалентными связями. Разница состоит в том, что в построении этих материалов помимо ковалентных связей активную роль играют взаимодействия Ван-дер-Ваальса.

Среди неорганических материалов также существуют примеры стекол и кристаллов, в которых взаимодействия Ван-дер-Ваальса играют значительную роль. Так в системе P-Se существует соединение P_4Se_3 , образованное замкнутыми молекулами указанного состава, связанными между собой взаимодействиями Ван-дер-Ваальса. При этом в системе существует протяженная область стеклообразования

от чистого селена до состава, содержащего 75 ат. % фосфора [1]. На рис. 1 приведена зависимость микротвердости (по Виккерсу) стекол от приведенной температуры $T^* = (T_g - T)/T_g$, где T — температура проведения измерений (в данном случае — комнатная), а T_g — температура стеклования.

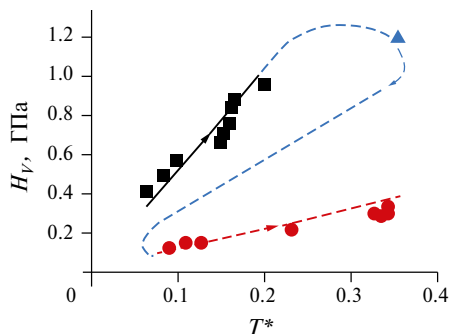


Рис. 1. Зависимость микротвердости стекол системы P-Se от приведенной температуры: ■ — стекла на основе Se; ● — стекла на основе фосфора; ▲ — стекло состава P-Se. Стрелками показано направление увеличения содержания фосфора в стеклах. Экспериментальные данные для построения графика взяты из работы [1].

Согласно представлениям, изложенным в [2], для всех халькогенидных стекол, образованных ковалентными связями, включая стекла системы P-Se с высоким содержанием селена, зависимость $H_V(T^*)$ описывается линейной функцией $H_V \cong KT^*$, где $K \approx 4.4$ ГПа. Из рисунка видно, что переход из области стеклообразования на основе селена к области стеклообразования на основе молекул P_4Se_3 , связанных между собой в основном силами Ван-дер-Ваальса и, частично, полимерных цепочек фосфора приводит к тому, что указанное уравнение перестает выполняться. При одинаковых значениях T_g микротвердость стекол, основанных не только на ковалентных связях, но и на связях Ван-дер-Ваальса, уменьшается в несколько раз. Следовательно, можно ожидать появления у них пластичности, причем, как видно из рисунка, не связанной с понижением T_g . Конечно, эти стекла не могут иметь практического применения из-за своей высокой гигроскопичности. Но они наглядно демонстрируют работоспособность высказанных суждений о роли взаимодействий Ван-дер-Ваальса в формировании механических свойств стекол.

Вторым примером, демонстрирующим уменьшение микротвердости и увеличение пластичности неорганических стекол при появлении в них взаимодействий Ван-дер-Ваальса, являются стекла системы $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2\text{-Ag}_2\text{Se}$. В работе [3] показано, что при увеличении содержания Ag_2Se и появлении металлофильных взаимодействий Ag-Ag, относящихся к взаимодействиям Ван-дер-Ваальса, наблюдается кратный рост пластичности стекол и существенное уменьшение твердости.

Аномально высокой пластичностью обладают и сами халькогениды серебра [4, 5]. Предлагается два объяснения этого явления. Первое основано на формировании в этих соединениях металлофильных ненаправленных связей серебро-серебро дополнительно к ковалентным связям серебро-халькоген [3, 6, 7]. Второе основано на особенностях моноклинной решетки Ag_2S . Структура этой решетки может быть представлена, как пакет гофрированных плоскостей. Такое представление предполагает возможность межплоскостного скольжения [4, 8]. Важность именно металлофильных взаимодействий, а не особенностей кристаллической решетки для эффекта аномальной пластичности наглядно демонстрирует

его существование как в кристаллических материалах, так и в стеклообразных материалах. Это продемонстрировано не только экспериментально, но и теоретически. Действительно, в работе [7] показано, что эти взаимодействия существуют как в кристаллических халькогенидах серебра, так и в гипотетических молекулярных кластерах $\text{Ag}_{2n}\text{Ch}_n$, имитирующих аморфный материал. Это подтверждается и самим фактом трехкратного возрастания пластичности халькогенидных стекол при введении в их состав 40 мол. % Ag_2Se [3]. Вопрос же о роли кристаллической моноклинной решетки в пластичности Ag_2S требует дополнительного изучения. Такую возможность предоставляет существование фазового перехода моноклинного Ag_2S в кубическую модификацию при 180°C [9]. Если межслоевое скольжение в моноклинной решетке действительно дает вклад в величину пластичности, то при переходе в кубическую решетку следует ожидать падения пластичности.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез. Синтез сульфида серебра проводился из элементарных серебра и серы. Качество и марка исходных компонентов следующие: серебро — аффинированное, чистота 99.99% (возможные примеси Cu, Pt, Pd, Fe), сера — о.с.ч. 16–4, чистота 99.9998% (возможные примеси Se, C, Al, P). Исходные компоненты были взвешены на аналитических весах с точностью $\pm 10^{-4}$ г и помещены в запаянные кварцевые ампулы, из которых был откачан воздух до вакуума 10^{-4} мм рт. ст. Синтез проводили в муфельной печи при температуре 900°C при постоянном перемешивании в течение трех часов. Охлаждение ампул проводилось на воздухе.

Методика измерения пластичности. Измерение механических свойств проводилось на нанотвердомере “НаноСкан-4D” (разработка НИЦ “Курчатовский институт” — ТИСНУМ) методом инструментального индентирования в соответствии с рекомендациями стандарта ГОСТ Р 8.748-2011 [10].

Образец помещается во встраиваемый высокотемпературный предметный столик для нагрева образцов. Конструкция данного столика предусматривает два нагревателя (верхний и нижний), обеспечивающих равномерный прогрев образца и индентора, и систему внешнего охлаждения для предотвращения температурного дрейфа прибора в процессе испытаний [11]. Данная система позволяет стабилизировать термодрейф расстояния между образцом и индентором до величины меньше 0.1 нм/с.

В качестве наконечника используется трехгранная алмазная пирамида Берковича. Максимальная сила нагружения составляет 20 мН. Время нагружения и разгружения — 2.5 с. Время выдерживания при максимальной нагрузке — 10 с.

Измерения механических свойств проведено в диапазоне температур от комнатной (25°C) до 240°C . Проводилось две серии испытаний индентированием: с постепенным увеличением температуры и с постепенным охлаждением образца. Для каждой температуры проводится не менее 10 индентирований. Испытания проводились после достижения заданной температуры и стабилизации системы в течение не менее 15 мин.

Метод индентирования [12] заключается в следующем: индентор вдавливается в поверхность образца с постоянной скоростью, при достижении заданной нагрузки индентор отводится в обратном направлении. В процессе такого испытания производится запись значений нагрузки и соответствующего ей смещения индентора.

Типичная для этого метода экспериментальная кривая в виде графика зависимости нагрузки P от глубины вдавливания h представлена на рис. 2. Она состоит из двух частей, соответствующих процессу нагружения и разгрузки. В рамках данного метода твердость H образца определяется уравнением

$$H = P_{\max} / A_c, \quad (1)$$

где A_c – площадь проекции отпечатка при максимальном значении приложенной нагрузки P_{\max} (рис. 2).

Значение приведенного модуля упругости рассчитывается следующим образом:

$$E_r^* = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{D}{\sqrt{A_c}}, \quad (2)$$

где константа зависит от формы индентора, а жесткость контакта D рассчитывается для кривой разгрузки по уравнению

$$D = \left(dP/dh \right)_{P=P_{\max}}. \quad (3)$$

Площадь контакта при максимальной нагрузке A_c определяется геометрией индентора и глубиной контакта h_c и описывается так называемой функцией формы иглы $A_c = f(h_s)$.

E_r^* – приведенный модуль упругости. $E_r^* = E / (1 - \nu^2)$, где E – модуль Юнга, ν^2 – коэффициент Пуассона.

Пластичность δ рассчитывалась по уравнению (4), в которое входят общая энергия, затраченная индентором в процессе индентирования ($S_p + S_e$), и энергия S_e , возвращаемая индентору упругими силами при снятии нагрузки:

$$\delta = S_p / (S_p + S_e). \quad (4)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Приведенные температурные зависимости δ , H , E_r^* (рис. 3, 4) свидетельствуют о том, что при фазовом переходе Ag_2S из моноклинной в кубическую объемно центрированную кристаллическую решетку наблюдается падение H , E_r^* и рост δ .

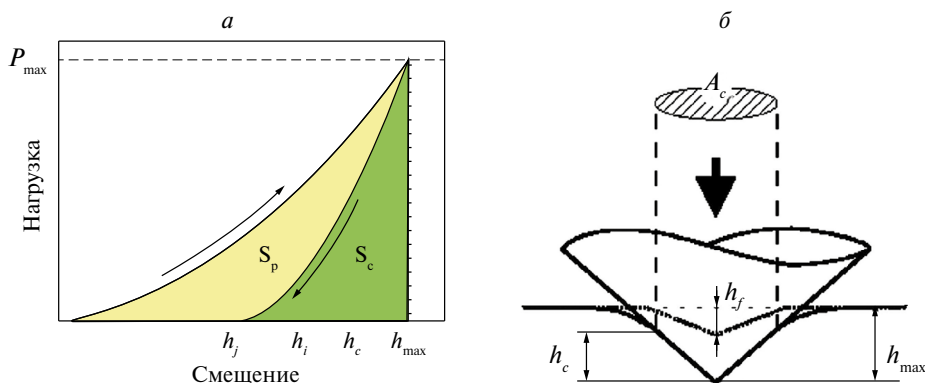


Рис. 2. *a* – Пример взаимосвязи нагрузки и смещения индентора в процессе индентирования. Стрелки указывают направление изменения параметров во времени. *б* – Схематическое изображение индентирования. Указаны параметры, использованные в уравнениях (1)–(4).

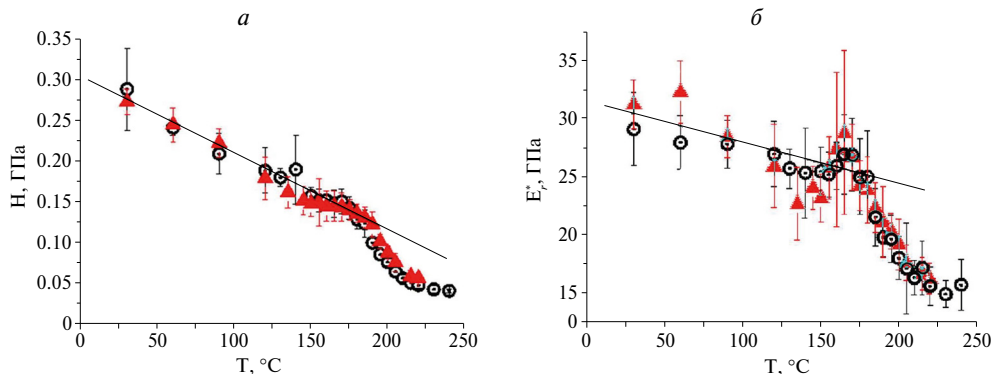


Рис. 3. Температурные зависимости твердости H по Берковичу (a) и приведенного модуля упругости E_r^* (b). Красные треугольники — результаты измерений в процессе нагревания, черные окружности — то же в процессе охлаждения.

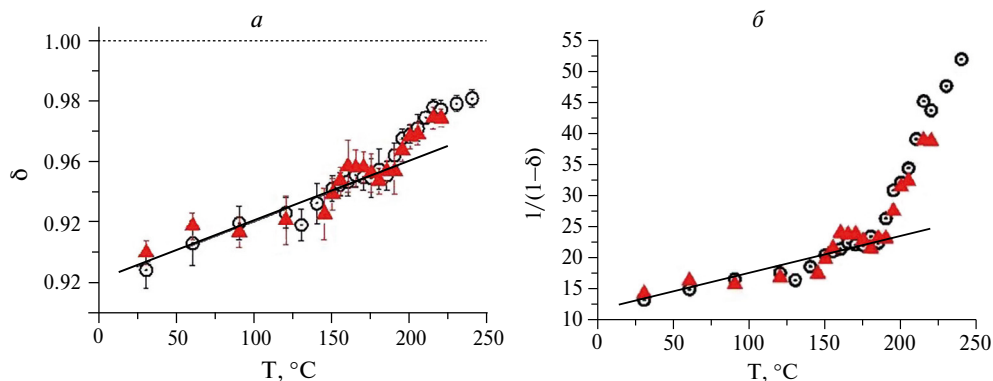


Рис. 4. a — Температурная зависимость пластичности Ag_2S . b — Температурная зависимость обратной величины упругости Ag_2S .

Следует также отметить, что температурный гистерезис при проведении измерений в режиме нагрева и охлаждения не наблюдается.

Обращает на себя внимание то, что твердость по Берковичу падает до величины менее 50 МПа. Это в пять с лишним раз меньше твердости чистого серебра и почти в четыре раза меньше твердости алюминия [13].

Ag_2S в кубической модификации обладает чрезвычайно высокой пластичностью (рис. 4а) вплоть до $\delta = 0.98$. Такой пластичностью при комнатной температуре, согласно [14], обладают элементарные металлы Cu, Al, Au, Ni. При этом следует учесть, что значения пластичности на рис. 4а определены методом нагрузка–разгрузка [уравнение (4)]. Значения пластичности, приведенные в [14], определены методом Мильмана из значений коэффициента Пуассона, модуля Юнга и микро-твердости.

Теоретическим пределом численного значения пластичности является единица. Такой пластичностью обладают жидкости. Следовательно, для свойств материала, обладающего пластичностью, близкой к теоретическому пределу, даже незначительные ее изменения играют большую роль. Поэтому, чтобы показать значимость происходящих изменений пластичности Ag_2S выше фазового перехода, зависимость, приведенная на рис. 4а, приведена на рис. 4б в других координатах.

Отложенная по оси ординат величина $1/(1 - \delta)$ имеет физический смысл обратной величины упругости.

Таким образом, высказанное ранее и основанное на представлениях, изложенных в [4, 8] предположение не подтвердилось. Пластичность Ag_2S при фазовом переходе не уменьшилась, а увеличилась. И это изменение коррелирует с изменениями твердости и приведенного модуля упругости. Однако следует вспомнить, что в кубической объемно центрированной решетке Ag_2S число катионных позиций в разы превышает число самих катионов [15]. То есть соединение в этой модификации относится к суперионным проводникам и имеет так называемую расплавленную катионную подрешетку. Поэтому нельзя исключить следующую ситуацию. Моноклинная решетка действительно благоприятно сказывается на величине пластичности Ag_2S . Однако роль расплавленной катионной подрешетки в этом отношении более существенна. Остается вопрос о степени общности явления повышенной пластичности соединений, имеющих расплавленную катионную подрешетку. Во всех ли случаях переход к кристаллической решетке с расплавленной катионной подрешеткой сопровождается уменьшением твердости, модуля Юнга и увеличением пластичности?

Во всяком случае, можно утверждать однозначно, что полученные экспериментальные данные убедительно свидетельствуют о том, что, несмотря на определяющую роль в явлении аномальной пластичности металлофильных связей, влияние на это явление особенностей кристаллической решетки неорганических полупроводников с аномальной пластичностью также следует учитывать.

Работа поддержана грантом РНФ № 24-23-00140.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Borisova Z.U.* Glassy Semiconductors. Plenum. N. Y. 1981. 505 p.
2. *Tveryanovich Yu.S.* On the Correlation of the Microhardness and Softening Temperature for Chalcogenide Glasses // *Glass Physics and Chemistry*. 2022. V. 48. № 1. P. 72–74.
3. *Tveryanovich Y.S., Fazletdinov T.R., Tverjanovich A.S., Pankin D.V., Smirnov E.V., Tolochko O.V., Panov M.S., Churbanov M.F., Skripachev I.V., Shevelko M.M.* Increasing the Plasticity of Chalcogenide Glasses in the System $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$ // *Chem. Mater.* 2022. V. 34. № 6. P. 2743–2751.
4. *Shi X., Chen H., Hao F., Liu R., Wang T., Qiu P., Burkhardt U., Grin Y., Chen L.* Room-temperature ductile inorganic semiconductor // *Nature Materials*. 2018. V. 17. № 5. P. 421–426.
5. *Jiasheng Liang, Tuo Wang, Pengfei Qiu, Shiqi Yang, Chen Ming, Hongyi Chen, Qingfeng Song, Kunpeng Zhao, Tian-Ran Wei, Dudi Ren, Yi-Yang Sun, Xun Shi, Jian He, Lidong Chen.* Flexible thermoelectrics: from silver chalcogenides to full-inorganic devices // *Energy & Environmental Science*. 2019. V. 12. № 10. P. 2983–2990.
6. *Tveryanovich Yu.S., Fazletdinov T.R., Tverjanovich A.S., Fadin Yu.A., Nikolskii A.B.* Features of Chemical Interactions in Silver Chalcogenides Causing Their High Plasticity // *Russian Journal of General Chemistry*. 2020. V. 90. № 11. P. 2203–2204.
7. *Evarestov R.A., Panin A.I., Tverjanovich Y.S.* Argentophilic interactions in argentum chalcogenides: First principles calculations and topological analysis of electron density // *Journal of Computational Chemistry*. 2021. V. 42. № 4. P. 242–247.

8. *Liang J., Qiu P., Zhu Y., Huang H., Gao Z., Zhang Z., Shi X., Chen L.* Crystalline Structure-Dependent Mechanical and Thermoelectric Performance in $\text{Ag}_2\text{Se}_{1-x}\text{S}_x$ System // *Research*. 2020. V. 2020. Article ID6591981.
9. *Hideo Okazaki, Akio Takano.* The Specific Heat of Ag_2S in a ГОСТ Р 8748-2011 (ИСО 14577-1:2002). *Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании.*
10. *Усеинов А.С., Кравчук К.С., Гладких Е.В., Прокудин С.В.* Измерение механических свойств методом инструментального индентирования в широком диапазоне температур // *Наноиндустрия*. 2021. Т. 14. № 2(105). С. 108–119.
11. *Oliver W.C., Pharr G.M.* An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic-Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments // *J. Mater. Res.* 1992. V. 7. № 6. P. 1564–1583.
12. *Samsonov G.V.* Handbook of the physicochemical properties of the elements. New York. Springer N.Y. 1968. P. 387–446.
13. *Milman Yu.V., Chugunova S.I., Goncharova I.V., Golubenko A.A.* Plasticity of Materials Determined by the Indentation Method // *Progress in Physics of Metals*. 2018. V. 19. № 3. P. 271–308.
14. *Simonnin P., Sassi M.J., Gilbert B., Charlet L., Rosso K.M.* Phase Transition and Liquid-Like Superionic Conduction in Ag_2S . *The Journal of Physical Chemistry C*. 2020. V. 124. № 18. P. 10150–10158.