

УДК 54.03; 544.032

## ИЗМЕНЕНИЕ ПЛАСТИЧНОСТИ $\text{Ag}_2\text{S}$ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ИЗ МОНОКЛИННОЙ В СУПЕРИОННУЮ КУБИЧЕСКУЮ ФАЗУ

© 2025 Ю. С. Тверьянович<sup>1,\*</sup>, К. С. Кравчук<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,  
198504, Россия, Санкт-Петербург, Университетский пр-т, 26

<sup>2</sup> Технологический институт сверхтвердых 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  $\text{Ag}_2\text{S}$  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:** EAIWW

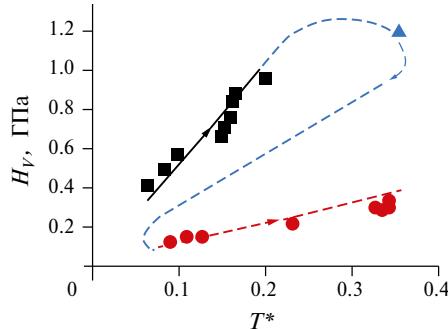
### ВВЕДЕНИЕ

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 опtronики 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  $\text{P}_4\text{Se}_3$ , 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  $H_V \equiv KT^*$ , где  $K \approx 4.4$  ГПа. Из рисунка видно, что переход из области стеклообразования на основе селена к области стеклообразования на основе молекул  $\text{P}_4\text{Se}_3$ , 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  $\text{Ag}_2\text{Se}$  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  $\text{Ag}_2\text{S}$ . 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. %  $\text{Ag}_2\text{Se}$  [3]. Вопрос же о роли кристаллической моноклинной решетки в пластичности  $\text{Ag}_2\text{S}$  требует дополнительного изучения. Такую возможность предоставляет существование фазового перехода моноклинного  $\text{Ag}_2\text{S}$  в кубическую модификацию при  $180^\circ\text{C}$  [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 откачен воздух до вакуума  $10^{-4}$  мм рт. ст. Синтез проводили в муфельной печи при температуре  $900^\circ\text{C}$  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 разгрузки – 2.5 с. Время выдерживания при максимальной нагрузке – 10 с.

Измерения механических свойств проведено в диапазоне температур от комнатной ( $25^\circ\text{C}$ ) до  $240^\circ\text{C}$ . 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

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

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.  $E_r^* = E/(1 - v^2)$ , где  $E$  – модуль Юнга,  $v^2$  – коэффициент Пуассона.

Пластичность  $\delta$  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  $\delta$ ,  $H$ ,  $E_r^*$  (рис. 3, 4) свидетельствуют о том, что при фазовом переходе  $\text{Ag}_2\text{S}$  из моноклинной в кубическую объемно центрированную кристаллическую решетку наблюдается падение  $H$ ,  $E_r^*$  и рост  $\delta$ .

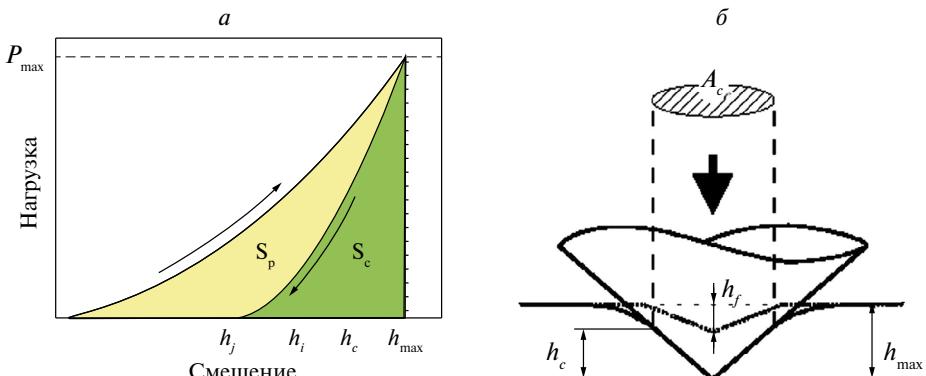


Рис. 2. а – Пример взаимосвязи нагрузки и смещения индентора в процессе индентирования. Стрелки указывают направление изменения параметров во времени. б – Схематическое изображение индентирования. Указаны параметры, использованные в уравнениях (1)–(4).

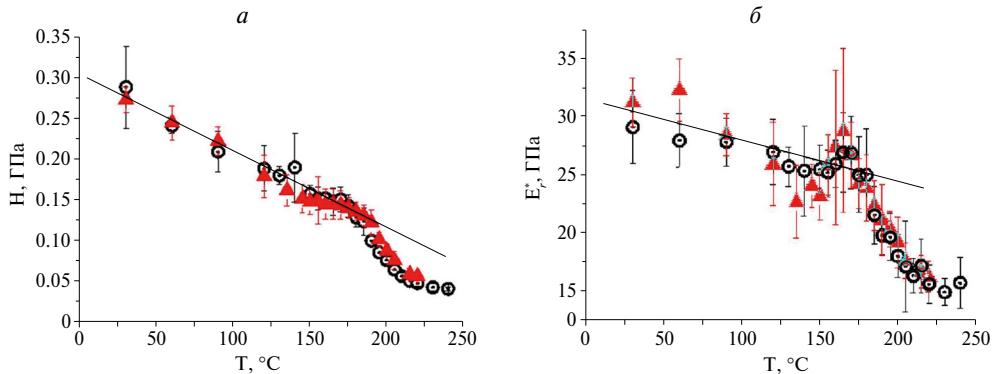


Рис. 3. Температурные зависимости твердости  $H$  по Берковичу (а) и приведенного модуля упругости  $E_r^*$  (б). Красные треугольники – результаты измерений в процессе нагревания, черные окружности – то же в процессе охлаждения.

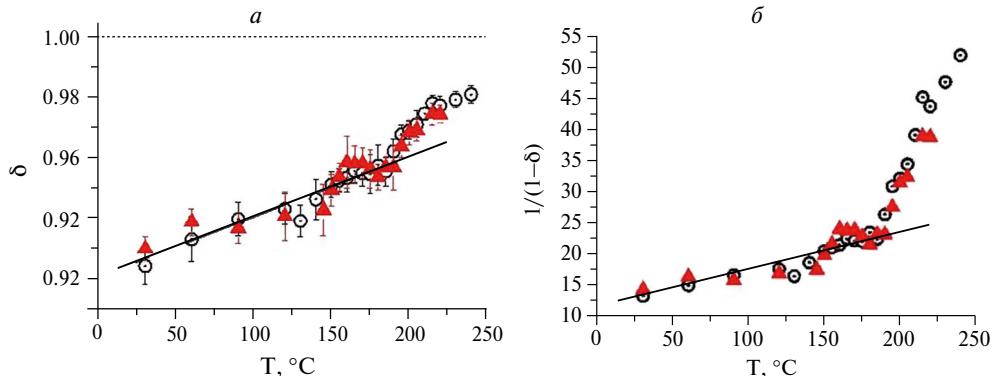


Рис. 4. а – Температурная зависимость пластичности  $\text{Ag}_2\text{S}$ . б – Температурная зависимость обратной величины упругости  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

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].

$\text{Ag}_2\text{S}$  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 микротвердости.

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  $\text{Ag}_2\text{S}$  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  $\text{Ag}_2\text{S}$  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  $\text{Ag}_2\text{S}$  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 оказывается на величине пластичности  $\text{Ag}_2\text{S}$ . 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. Tverjanovich 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. Tverjanovich 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. Tverjanovich 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  $\text{Ag}_2\text{S}$  in a ГОСТ Р 8748-2011 (ИСО 14577-1:2002). Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании.
10. Усейинов А.С., Кравчук К.С., Гладких Е.В., Прокудин С.В. Измерение механических свойств методом инструментального индентирования в широком диапазоне температур // Наукоиндустрия. 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  $\text{Ag}_2\text{S}$ . The Journal of Physical Chemistry C. 2020. V. 124. № 18. P. 10150–10158.