

УДК 546-3

ОСОБЕННОСТИ МЕЖАТОМНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ХАЛЬКОГЕНИДАХ СЕРЕБРА, ОБУСЛОВЛИВАЮЩИЕ ИХ ВЫСОКУЮ ПЛАСТИЧНОСТЬ

© 2020 г. Ю. С. Тверьянович^{а,*}, Т. Р. Фазлетдинов^а, А. С. Тверьянович^а,
Ю. А. Фадин^б, А. Б. Никольский^а

^а Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^б Институт проблем машиноведения Российской академии наук, Санкт-Петербург, 199178 Россия

*e-mail: tys@bk.ru

Поступило в Редакцию 14 августа 2020 г.

После доработки 14 августа 2020 г.

Принято к печати 22 августа 2020 г.

Анализируется возможность существования металлофильных взаимодействий Ag–Ag в халькогенидах серебра и их влияния на свойства этих соединений.

Ключевые слова: халькогениды серебра, металлофильные взаимодействия, пластичность

DOI: 10.31857/S0044460X20110244

В работе [1] описывается высокая пластичность сульфида серебра, приводятся нагрузочные кривые и результаты обработки поликристаллических слитков на токарном станке. С точки зрения общей химии, это достаточно неожиданно, так как степень ковалентности связи серебро–сера превышает 90%. Вещества же, сформированные направленными и короткодействующими ковалентными связями, характеризуются высокой хрупкостью. Установление причин этого противоречия имеет значение не только для развития фундаментальных основ общей химии, но и для решения прикладных задач – создания новых гибких полупроводников для электроники.

Прежде чем перейти к обсуждению природы химических взаимодействий в халькогенидах серебра, следует дать количественную характеристику

Свойства халькогенидов серебра

Соединение	Модуль Юнга, ГПа	Коэффициент Пуассона	Микротвердость по Виккерсу, МПа	Пластичность по Мильману
Ag ₂ S	27.02 [3]	0.369 [3]	390 ^а	~0.90 ^а
Ag ₂ Se	37.06 [3]	0.397 [3]	368[4], 360 ^а	0.94 ^а
Ag ₂ Te	40.49 [3]	0.374 [3]	378 [4, 5]	0.94 ^а

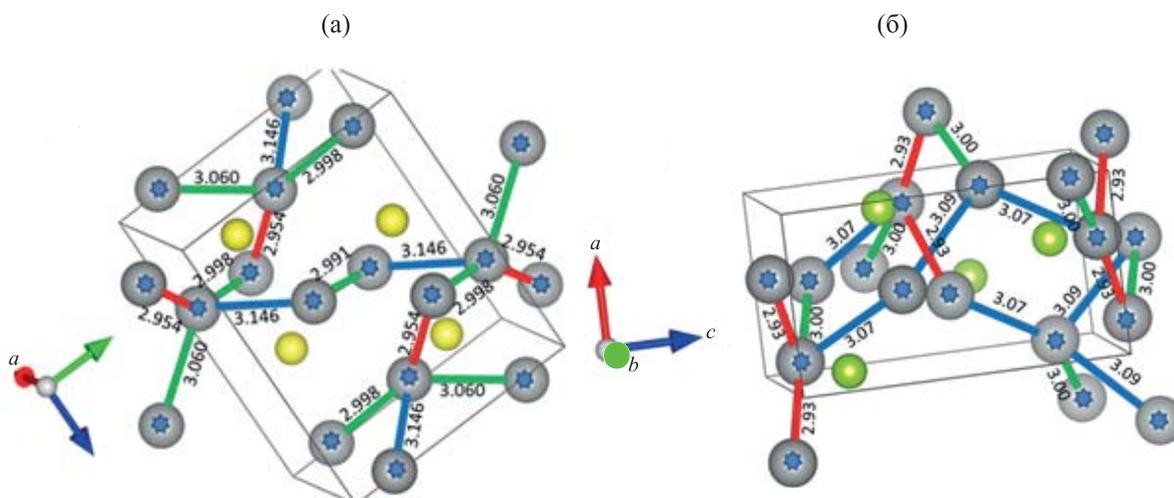
^а Данные, полученные авторами.

их пластичности и показать, что она действительно не соответствует природе ковалентного взаимодействия. Для этого воспользуемся подходом [2], согласно которому, пластичность может быть рассчитана с помощью уравнения (1).

$$\delta_H = 1 - 14.3(1 - \nu - 2\nu^2) \frac{H_V}{E}. \quad (1)$$

Здесь δ_H – пластичность, ν – коэффициент Пуассона, H_V – микротвердость по Виккерсу; E – модуль Юнга.

Пластичность может принимать значения в диапазоне от 0 до 1. Пластичность трех халькогенидов серебра близка к предельной величине (см. таблицу) и соответствует пластичности типичных металлов, а отнюдь не ковалентных соединений, для которых она не более 0.5 [2].



Моноклинная решетка Ag_2S [8] (а) и орторомбическая решетка Ag_2Se [9] (б). Атомы серебра изображены *кружками со звездочками* по центру, атомы халькогена – *кружками* меньшего размера. Межатомные расстояния Ag–Ag – прямые отрезки с указанием их величины в Å.

Высокую пластичность могут обеспечить химические связи, не обладающие направленностью. К таким связям относятся металлофильные. К элементам, для которых характерны сильные металлофильные взаимодействия, относятся Au и Ag [6]. Основной критерий выявления металлофильных взаимодействий для этих металлов – величина межатомного расстояния. Оно должно быть меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов. При межатомном расстоянии, близком к сумме металлических радиусов, энергия металлофильного взаимодействия достигает максимума [7].

Для серебра удвоенные металлический радиус и радиус Ван-дер-Ваальса равны $2R_m = 2.89 \text{ \AA}$, $2R_w = 3.44 \text{ \AA}$ соответственно. Все отмеченные расстояния между атомами серебра с диаметром D укладываются в неравенство $2R_m < D < 2R_w$ (см. рисунок). Атомы серебра образуют трехмерную сетку металлофильных связей. Наименьшие расстояния Ag–Ag всего лишь на 1–2% превышают величину $2R_m$, что свидетельствует о высокой прочности связей Ag–Ag и, следовательно, о их существенном вкладе в свойства соответствующих соединений.

Таким образом, химические взаимодействия в халькогенидах серебра определяются не только ковалентными связями серебро–халькоген, но и металлофильными связями Ag–Ag. Этим фактом можно объяснить высокую пластичность указанных полупроводниковых соединений. Факт суще-

ствования кристаллических решеток неорганических ковалентных соединений с существенным вкладом металлофильных взаимодействий важен не только для развития неорганической химии, но и для создания гибких полупроводников.

Синтез халькогенидов серебра проводили сплавлением элементов (не менее 99.99% основного вещества) в вакуумированных кварцевых ампулах при 1000°C при постоянном перемешивании в течение 3 ч. Микротвердость измеряли с помощью микротвердомера ПМТ-4 (10 параллельных измерений при нагрузке 100 г, время каждого измерения – 3 мин).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00185-А).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shi X., Chen H., Hao F., Liu R., Wang T., Qiu P., Burkhardt U., Grin Y., Chen L. // Nat. Mater. 2018. Vol. 17. P. 421. doi 10.1038/s41563-018-0047-z
2. Milman Yu.V., Chugunova S.I., Goncharova I.V., Golubenko A.A. // Usp. Fiz. Met. 2018. Vol. 19. P. 271. doi 10.15407/ufm.19.03.271

3. Gaillac R., Coudert F.-X. // *J. Phys. Condens. Matter*. 2016. Vol. 28. P. 275201. doi 10.1088/0953-8984/28/27/275201
4. Aramov N., Odin I., Bonciieva-Mladenova Z. // *Thermochim. Acta*. 1977. Vol. 20. P. 107. doi 10.1016/0040-6031(77)85045-4
5. Boncheva-Mladenova Z., Vassilev V., Milenov T., Aleksandrova S. // *Thermochim. Acta*. 1985. Vol. 92. P. 591. doi 10.1016/0040-6031(85)85947-5
6. Wang Q.-M., Lee Y.-A., Crespo O., Deaton J., Tang Ch., Gysling H.J., Gimeno M.C., Larraz C., Villacampa M.D., Laguna A., Eisenberg R. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126. P. 9488. doi 10.1021/ja048091d
7. Zheng Q., Borsley S., Nichol G.S., Duarte F., Cockroft S.L. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. Vol. 58. P. 12617. doi 10.1002/anie.201904207
8. Inorganic Crystal Structure Database, Code 262632.
9. Inorganic Crystal Structure Database, Code 15213.

Features of Chemical Interactions in Silver Chalcogenides Causing Their High Plasticity

Yu. S. Tveryanovich^{a,*}, T. R. Fazletdinov^a, A. S. Tverjanovich^a,
Yu. A. Fadin^b, and A. B. Nikolskii^a

^a St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

^b Institute for Problems in Mechanical Engineering of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 199178 Russia

*e-mail: tys@bk.ru

Received August 14, 2020; revised August 14, 2020; accepted August 22, 2020

A possibility of the existence of metallophilic Ag–Ag interactions in silver chalcogenides and their influence on the properties of these compounds were analyzed.

Keywords: silver chalcogenides, metallophilic interactions, plasticity