

## Скорости продольных и поперечных упругих колебаний в суперионном сульфиде серебра

С. И. Садовников<sup>1)</sup>

Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 30 июня 2020 г.

После переработки 7 июля 2020 г.

Принята к публикации 7 июля 2020 г.

Показано, что теплоемкость нанокристаллического суперионного сульфида серебра – аргентита  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S, – включает дополнительный положительный вклад, обусловленный ограничением фононного спектра со стороны низких и высоких частот вследствие малого размера частиц. Оценка этого вклада на основе экспериментальных данных по разности теплоемкостей нано- и крупнокристаллического аргентита  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S в области его существования 470–850 К впервые позволила определить скорости распространения продольных и поперечных упругих колебаний  $c_l$  и  $c_t$  и постоянные упругой жесткости  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  и  $c_{44}$ . Установлено, что рост температуры приводит к уменьшению упругих характеристик аргентита. Определены направления кристаллической решетки аргентита, соответствующие наибольшей и наименьшей величинам модулей упругости.

DOI: 10.31857/S1234567820150100

Сульфид серебра является полупроводником при температуре ниже 450 К и суперионным проводником при температуре от 452 до ~859 К. Суперионная фаза, называемая аргентитом  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S, имеет объемно-центрированную кубическую (оцк) (пр. гр.  $Im\bar{3}m$ ) решетку. При температуре от ~860 К до температуры плавления стабильна высокотемпературная гранецентрированная кубическая (гцк) (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) фаза  $\gamma$ -Ag<sub>2</sub>S. При охлаждении оцк аргентита  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S ниже температуры 450 К происходит фазовый переход с образованием моноклинного аргентита  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S, а при нагреве аргентита до температуры выше ~850 К происходит фазовый переход с образованием  $\gamma$ -Ag<sub>2</sub>S [1–4].

В электронике потенциально наиболее применим суперионный аргентит  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S, для использования которого нужны сведения об его теплофизических и упругих свойствах в температурной области существования аргентита. Недавно термическое расширение и теплоемкость крупно- и нанокристаллического сульфида серебра были измерены в температурном интервале 300–930 К [5–8], включающем область существования аргентита.

Большое внимание привлекают гетеронаноструктуры на основе полупроводниковых сульфидов Ag<sub>2</sub>S и ZnS [9, 10], позволяющие регулировать ширину запрещенной зоны и рассматриваемые как перспективные наноматериалы для твердотельных ультра-

фиолетовых лазеров и быстродействующих переключателей сопротивления. В гетеронаноструктурах (Ag<sub>2</sub>S)<sub>x</sub>(ZnS) важная роль принадлежит границе раздела (интерфейсу) между сульфидами серебра и цинка, деформационные искажения на которой должны быть минимальны. Для их оценки нужны сведения об упругих характеристиках ZnS и Ag<sub>2</sub>S. Упругие свойства кубического ZnS достаточно хорошо известны [11], тогда как аналогичные данные по упругим свойствам кубического Ag<sub>2</sub>S отсутствуют.

В структуре суперионного кубического сульфида серебра  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S четыре атома серебра Ag статистически распределены по 54 позициям  $6(b)$  и  $48(j)$  с вероятностями заполнения ~0.0978 и ~0.0711 соответственно [3]. Физически это означает, что в решетке кубического аргентита 4 атома серебра находятся в непрерывном движении по 54 возможным для них кристаллографическим позициям. Такое непрерывное движение атомов Ag обеспечивает стабильность решетки кубического аргентита и его суперионную проводимость. В работе [12] показано, что кристаллическую решетку моноклинного аргентита  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S можно рассматривать как искаженную решетку аргентита.

Стандартным методом определения упругих модулей и компонент тензора упругости крупнокристаллических материалов являются ультразвуковые измерения на монокристаллах. В случае тонких пленок для аналогичных измерений применяют контактный метод, основанный на механическом взаи-

<sup>1)</sup>e-mail: sadovnikov@ihim.uran.ru

модействии в зондовом микроскопе индентора (кантилевера) с поверхностью материала. Для нанокристаллических материалов с размером частиц менее 20–30 нм подобные измерения экспериментально не удается осуществить. Поэтому в литературе отсутствуют сведения об упругих свойствах каких-либо суперионных халькогенидов, например,  $\alpha\text{-AgI}$ ,  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$ ,  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ ,  $\alpha\text{-CuI}$ , халькозина  $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$  или аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ . В случае суперионных халькогенидов и сульфидов такие данные отсутствуют не только для нанокристаллических, но и крупнокристаллических соединений из-за отсутствия их монокристаллов. Теоретические данные по упругим свойствам полупроводниковых монокристаллических частиц сульфида серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$  с моноклинной (пр. гр. # 11 –  $P2_1/m$ ) и орторомбической (пр. гр. # 63 –  $Cmcm$ ) структурами в виде баз данных представлены на сайтах [13, 14]. Упругие константы рассчитаны *ab initio* методом, описанном в общем виде в работе [15]. Согласно [13], максимальная величина модуля Юнга модельного моноклинного (пр. гр.  $P2_1/m$ ) сульфида серебра равна  $\sim 37.9$  ГПа. По данным [14] максимальный модуль Юнга  $E$  орторомбического (пр. гр.  $Cmcm$ )  $\text{Ag}_2\text{S}$  равен  $\sim 48.1$  ГПа. Об упругих свойствах кубического аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  ничего не известно. В связи с этим в данной работе с помощью совместного анализа ранее полученных экспериментальных данных по теплоемкости нано- и крупнокристаллического аргентита впервые оценены скорости распространения продольных и поперечных упругих колебаний в аргентите  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  и его упругие характеристики.

Известно, что в фоновом спектре малых частиц появляются низкочастотные моды, которые отсутствуют в спектре объемного (bulk) кристалла [16, 17]. Согласно [16, 17], в наночастицах могут возникать волны, длина которых не превышает удвоенный наибольший размер частицы  $D$ , т.е.  $\lambda \leq 2D$ , поэтому со стороны низкочастотных колебаний фоновый спектр ограничен минимальной частотой  $\omega_{\min} \leq 2\pi c_t/(2D)$ , где  $c_t$  – скорость поперечных упругих колебаний (поперечная скорость звука). В объемных (bulk) кристаллах такого ограничения нет. В результате отмеченного ограничения в фоновом спектре малых частиц появляется вклад, обусловленный поверхностными колебаниями, который увеличивается при уменьшении размера частиц. Кроме того, фоновый спектр ограничен со стороны высоких частот.

Ранее на примере сульфида свинца [18] с учетом ограничений фонового спектра было показано, что теплоемкость нанокристаллического вещества является функцией не только температуры  $T$ , но и разме-

ра  $D$  малой частицы, и связана со скоростями продольных и поперечных колебаний  $c_l$  и  $c_t$  в решетке.

Экспериментальные зависимости теплоемкости  $C_p(T)$  крупно- и нанокристаллического аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  в области между переходами “акантит  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ –аргентит  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ ” и “аргентит  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ -фаза  $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ ” показаны на рис. 1. Средний размер частиц нанопоро-

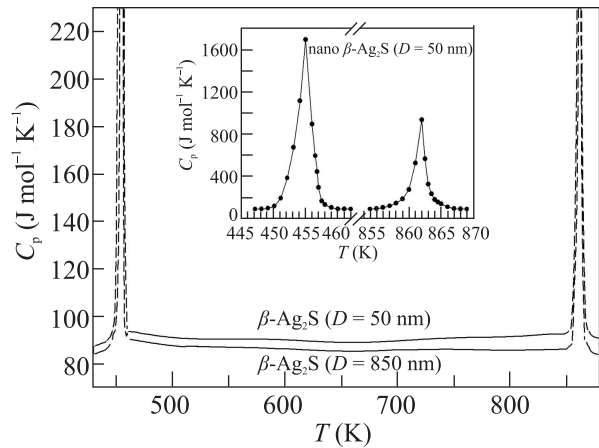


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости  $C_p(T)$  нанокристаллического аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  со средним размером частиц  $\sim 50$  нм (верхняя кривая) и крупнокристаллического порошка  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  с размером частиц  $\sim 850$  нм (нижняя кривая). На вставке показаны скачки теплоемкости  $C_p$  нанопорошка  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  в области превращений  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ – $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  и  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ – $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$

рошка  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  по данным рентгеновской дифракции равен  $\sim 50$  нм, средний размер частиц крупнокристаллического порошка аргентита достигал  $\sim 850$  нм.

Теплоемкости крупно- и нанокристаллического порошков сульфида серебра за исключением областей перехода достаточно монотонно меняются с ростом температуры (рис. 1). Теплоемкость испытывает разрыв вблизи температуры превращения акантит–аргентит  $T_{\alpha-\beta}$ , далее в области существования фазы  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  теплоемкость слабо растет вплоть до температуры превращения аргентита в  $\gamma$ -фазу,  $T_{\beta-\gamma}$ , где испытывает второй разрыв. Температуры превращений  $T_{\alpha-\beta}$  и  $T_{\beta-\gamma}$  равны  $\sim 451$  и  $\sim 858$  К, что согласуется с литературными данными [2, 19, 20]. Во всем интервале температур от  $\sim 470$  до  $\sim 840$  К нанокристаллический аргентит  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  имеет более высокую теплоемкость по сравнению с крупнокристаллическим аргентитом, причем с ростом температуры от  $\sim 500$  до  $\sim 850$  К разность теплоемкостей ( $C_{p\text{-nano}}(T) - C_{p\text{-coarse}}(T)$ ) увеличивается. Измеренная теплоемкость крупнокристаллического порошка сульфида серебра с учетом ошибок измерений

практически совпадает с ранее определенной теплоемкостью сульфида  $\text{Ag}_2\text{S}$  [20].

Распределение собственных колебаний в низкотемпературной области при наличии ограничений со стороны низких и высоких частот обсуждалось в ряде работ [21–25]. В работе [23] были получены выражения для функции распределения частот  $g(\omega)$  и верхней границы  $\omega_{\max}$  фононного спектра малой анизотропной частицы прямоугольной формы:

$$g(\omega) = (V\omega^2/2\pi^2)c_3^{-1} + (S\omega/8\pi)c_2^{-1} + (L/16\pi)c_1^{-1}, \quad (1)$$

$$\omega_{\max} \approx \left( \frac{18\pi^2 N c_3}{V} \right)^{1/3} \times \left[ 1 - \frac{S}{144\pi c_2 N^{1/3}} \left( \frac{18\pi^2 c_3}{V} \right)^{2/3} + \Delta(N^{-2/3}) \right], \quad (2)$$

где  $V$ ,  $S$  и  $L$  – объем, площадь поверхности и общая длина ребер малой частицы,  $N$  – число атомов в частице,  $\Delta(N^{-2/3})$  – поправочный член порядка  $N^{-2/3}$ . Величины  $c_1$ ,  $c_2$  и  $c_3$  есть эффективные скорости распространения упругих колебаний, определяемые через скорости продольных и поперечных колебаний  $c_l$  и  $c_t$ :  $c_1^{-1} = c_l^{-1} + 2c_t^{-1}$  и  $c_3^{-1} = c_l^{-3} + 2c_t^{-3}$ . В [24, 25] показано, что  $c_2^{-1} = \frac{2c_t^4 + 3c_l^2 c_t^2 + 3c_l^4}{c_l^2(c_l^2 - c_t^2)}$ .

С учетом (1) и (2) низкотемпературная молярная теплоемкость нанокристаллического вещества с частицами прямоугольной формы имеет вид:

$$C_V(T, D) = n \left[ \frac{12\pi^4 N_A k_B}{5} \left( \frac{k_B T}{\hbar \omega_{\max}} \right)^3 + k_1 c_1^{-1} L_{\Sigma} T + k_2 c_2^{-1} S_{\Sigma} T^2 \right] = C_{V-\text{bulk}}(T) + n(k_1 c_1^{-1} L_{\Sigma} T + k_2 c_2^{-1} S_{\Sigma} T^2), \quad (3)$$

где первый член представляет собой дебаевскую теплоемкость крупнокристаллического (bulk) кристалла;  $n$  – число атомов в молекуле ( $n = 3$  для аргенита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ );  $L_{\Sigma}$  и  $S_{\Sigma}$  – общая длина ребер и общая площадь поверхности малых частиц;  $k_1 = (k_B^2/8\pi\hbar)I_2$  и  $k_2 = (k_B^3/2\pi\hbar^2)I_3$ , где  $I_m = (4m!/2^{m+1}) \sum_{N=1}^{\infty} N^{-m} \equiv (4nm!/2^{m+1})\zeta(m)$ ,  $\zeta(m)$  – дзета-функция Римана ( $I^2 = \pi^2/6$ ,  $I_3 = 1.8031$ ). С учетом значений  $I_2$  и  $I_3$  коэффициенты  $k_1 = 1.18 \cdot 10^{-13} \text{ Дж} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$  и  $k_2 = 0.0679 \text{ Дж} \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{К}^{-3}$ . Для оценки величин  $L_{\Sigma}$  и  $S_{\Sigma}$  введем молярный объем  $v_m = M/\rho$ , где  $M$  – молярная масса,  $\rho$  – плотность. Если малые частицы имеют форму куба с ребрами длиной  $D$ , то число таких частиц, содержащихся в объеме  $v_m$ , равно

$n_p = v_m/D^3$ . Длина ребер и площадь поверхности одной частицы равны  $12D$  и  $6D^2$  соответственно. С учетом этого  $L_{\Sigma} = 12n_p D = 12v_m/D^2$  и  $S_{\Sigma} = 6n_p D^2 = 6v_m/D$ . Второе и третье слагаемые в (3) есть положительные величины, зависящие от  $c_1^{-1}$  и  $c_2^{-1}$ . Из (4) ясно, что дополнительный вклад  $\Delta C_V(T, D)$  в теплоемкость, обусловленный малым размером частиц (или разность теплоемкостей нано- и крупнокристаллического соединения), равен

$$\Delta C_V(T, D) = C_{V-\text{nano}}(T) - C_{V-\text{coarse}}(T) = n(k_1 c_1^{-1} L_{\Sigma} T + k_2 c_2^{-1} S_{\Sigma} T^2) = n[I_2(k_B^2/8\pi\hbar)(12v_m/D^2)c_1^{-1} T + I_3(k_B^3/2\pi\hbar^2)(6v_m/D)c_2^{-1} T^2]. \quad (4)$$

Из выражений (3) и (4) ясно, что эффективные скорости упругих колебаний  $c_1$  и  $c_2$  и обратные им величины  $c_1^{-1}$  и  $c_2^{-1}$  зависят от размера  $D$  частиц. Поскольку  $k_2 \geq k_1$ , то из выражений (3), (4) следует, что в случае малых частиц основной дополнительный вклад в теплоемкость пропорционален  $S_{\Sigma} T^2$  и обусловлен большой поверхностью малых частиц. По разным литературным оценкам, величина этого вклада (т.е. границ раздела) при  $T > 15 \text{ К}$  может достигать до 2%.

Согласно [24–26], в области температур  $T > 300 \text{ К}$  увеличивается вклад линейного по температуре слагаемого, и уменьшается вклад слагаемого, квадратичного по температуре, в соответствии с чем

$$\Delta C_V(T, D) = n[3I_2(k_B^2/2\hbar)(12v_m/D^2)c_1^{-1} T + I_3(k_B^3/360\pi^2\hbar^2)(6v_m/D)c_2^{-1} T^2]. \quad (5)$$

В адиабатической калориметрии экспериментально измеряемой величиной является  $C_p$ , поэтому при аппроксимации измеренной теплоемкости крупно- и нанокристаллического аргенита нужно учитывать поправку  $(C_p - C_V)$ . В общем случае  $C_V = C_p - 9\alpha^2 v_m B T$ , где  $\alpha$  – коэффициент линейного термического расширения,  $B$  – модуль всестороннего сжатия. С учетом этого

$$\Delta C_V(T, D) = C_{V-\text{nano}}(T) - C_{V-\text{coarse}}(T) = C_{p-\text{nano}}(T) - C_{p-\text{coarse}}(T) + \Delta C(T), \quad (6)$$

где  $\Delta C(T) = 9[\alpha_{\text{coarse}}^2(T)B_{\text{coarse}}(T) - \alpha_{\text{nano}}^2(T)B_{\text{nano}}(t)]v_m T$  – величина поправки.

Зависимости теплоемкости  $C_p(T)$  и коэффициента линейного термического расширения  $\alpha(T)$  крупно- и нанокристаллического аргенита от температуры в интервале 470–850 К определены ранее

[5–8], а в работе [27] для того же температурного интервала найдена температурная зависимость модуля всестороннего сжатия  $B(T)$  крупно- и нанокристаллического аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ . На основе данных [7, 8, 27] для крупно- и нанокристаллического аргентита оценили поправку  $\Delta C(T)$  и получили зависимость  $\Delta C_V(T, D) = C_{V\text{-nano}}(T) - C_{V\text{-coarse}}(T)$  аргентита. Температурные зависимости величин  $\Delta C_p(T, D) = C_{p\text{-nano}}(T) - C_{p\text{-coarse}}(T)$  и  $\Delta C_V(T, D) = C_{V\text{-nano}}(T) - C_{V\text{-coarse}}(T)$  показаны на рис. 2.

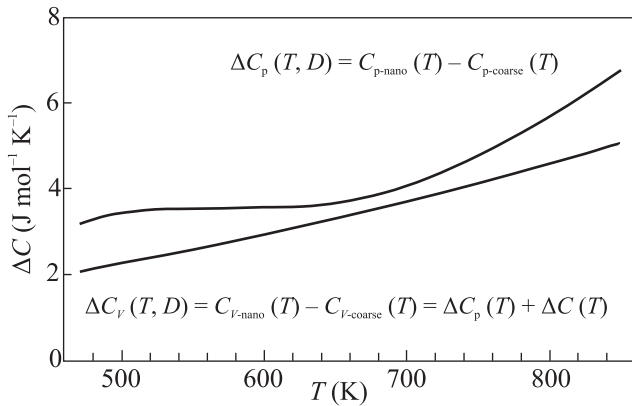


Рис. 2. Температурные зависимости разностей теплоемкостей  $\Delta C_p(T) = C_{p\text{-nano}}(T) - C_{p\text{-coarse}}(T)$  и  $\Delta C_V(T, D) = C_{V\text{-nano}}(T) - C_{V\text{-coarse}}(T)$  нано- и крупнокристаллического аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$

Согласно [28], модуль всестороннего сжатия  $B$  кубических кристаллов является функцией постоянных упругой жесткости  $c_{11}$  и  $c_{12}$ , зависящих от скоростей распространения  $c_l$  и  $c_t$  продольных и поперечных колебаний. Найденная в [28] температурная зависимость модуля  $B(T)$  означает, что скорости продольных и поперечных колебаний  $c_l$  и  $c_t$  являются функциями температуры. С учетом этого эффективные скорости распространения упругих колебаний  $c_1(T)$  и  $c_2(T)$  и обратные им величины  $c_1^{-1}(T)$  и  $c_2^{-1}(T)$  тоже зависят от температуры. Поэтому выражение (5) для интервала температур 470–850 К, где существует аргентит, нужно записать в более точном виде

$$\Delta C_V(T, D) = n[3I_2(k_B^2/2\hbar)(12v_m/D^2)c_1^{-1}(T)T + I_3(k_B^3/360\pi^2\hbar^2)(6v_m/D)c_2^{-1}(T)T^2]. \quad (7)$$

В первом приближении зависимости  $c_1^{-1}(T)$  и  $c_2^{-1}(T)$  были описаны линейными функциями вида  $c[1 + a(T - 470)]$ . Для аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  плотность  $\rho = 7.25 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ , молярный объем  $v_m \approx 3.42 \times 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}$  и  $n = 3$ . Численная аппроксимация

зависимости  $\Delta C_V(T, D)$  аргентита с размером частиц  $D = 50 \text{ нм}$  функцией (7) позволила найти изменения величин  $c_1^{-1} = c_l^{-1} + 2c_t^{-1}$  и  $c_2^{-1} = \frac{2c_l^4 - 3c_l^2c_t^2 + 3c_t^4}{c_l^2c_t^2(c_l^2 - c_t^2)}$  с температурой и через них рассчитать скорости продольных и поперечных колебаний  $c_l(T)$  и  $c_t(T)$ .

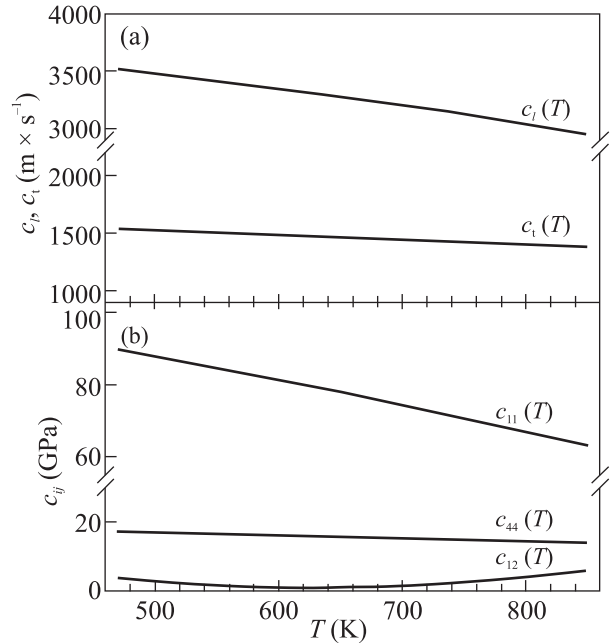


Рис. 3. Температурные зависимости: (а) – скоростей продольных и поперечных колебаний  $c_l(T)$  и  $c_t(T)$  и (б) – постоянных упругой жесткости  $c_{11}(T)$ ,  $c_{44}(T)$  и  $c_{12}(T)$  для аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$

По данным [8], точность измерения теплоемкости сульфида серебра достаточно высока и составляет  $\pm 1\%$  ( $\pm 0.8 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ ), величина  $\Delta C_V(T, D)$  для крупно- и нанокристаллического аргентита оценена на основе данных [8] с точностью  $\pm 1\%$ . С учетом этого эффективные скорости распространения упругих колебаний  $c_1(T)$  и  $c_2(T)$ , обратные им величины  $c_1^{-1}(T)$  и  $c_2^{-1}(T)$ , скорости продольных и поперечных колебаний  $c_l(T)$  и  $c_t(T)$ , постоянные упругой жесткости  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  и  $c_{44}$  аргентита и упругие модули получены с точностью не менее  $\pm 2\text{--}3\%$ . Согласно [29], теоретические модельные приближения позволяют оценить теплоемкость с точностью  $\pm 1\%$ . В итоге общая ошибка оценки скоростей продольных и поперечных колебаний  $c_l(T)$  и  $c_t(T)$  и упругих модулей не превышает 3–4%. Заметим, что аналогичные расчеты скоростей продольных и поперечных колебаний, выполненные ранее для сульфида свинца  $\text{PbS}$  [18], и сравнение их с экспериментальными данными дают примерно такую же и даже меньшую ошибку: теоретические скорости  $c_l$  и  $c_t$  для  $\text{PbS}$  при 300 К

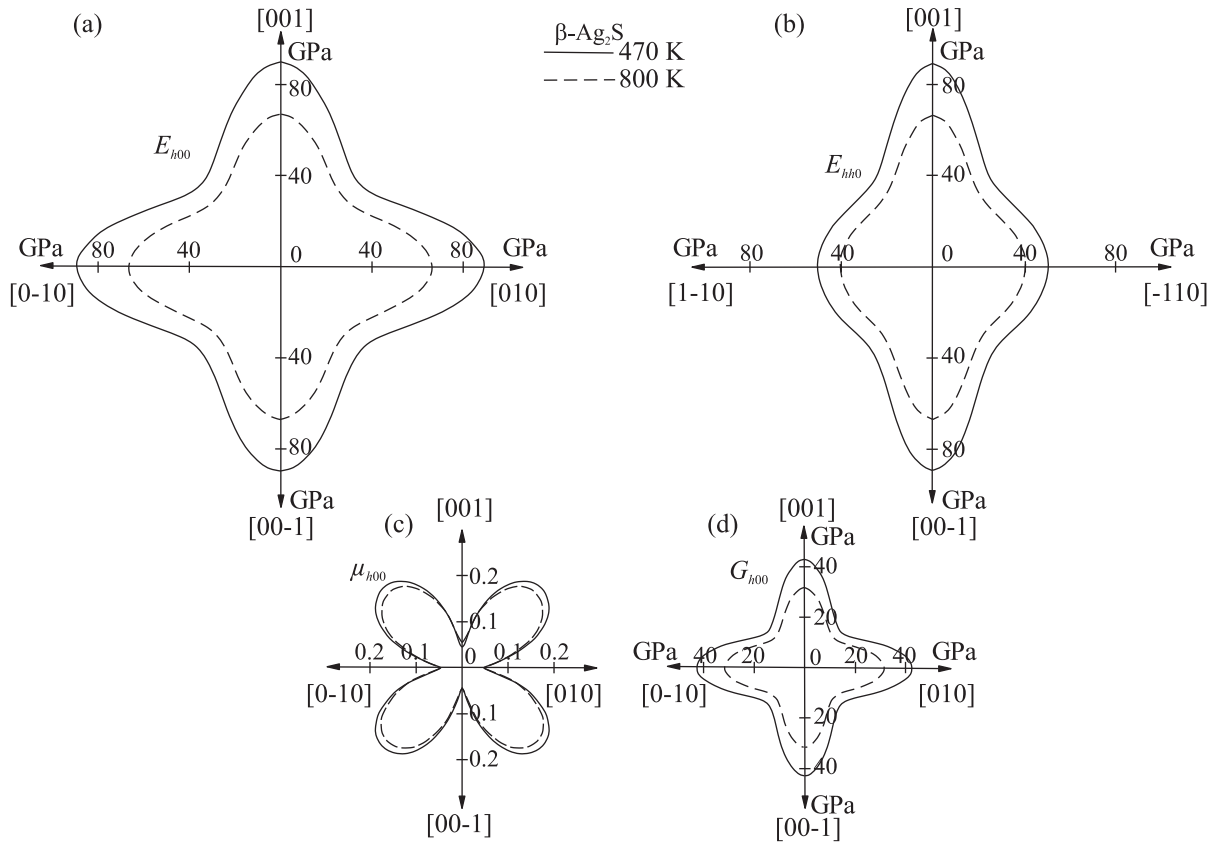


Рис. 4. Зависимости упругих характеристик монокристаллических частиц  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  от кристаллографического направления при 470 К (сплошная линия) и 800 К (пунктир): распределения модуля упругости  $E_{hkl}$  в (a) – плоскости  $(hk0)$  и (b) – плоскости  $(hhl)$ ; распределения (c) – коэффициента Пуассона  $\mu_{hkl}$  и (d) – модуля сдвига  $G_{hkl}$  сульфида  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  в плоскости  $(hk0)$ . Распределения  $E_{hkl}$ ,  $\mu_{hkl}$  и  $G_{hkl}$  в плоскостях  $(h0l)$  и  $(0kl)$  имеют такой же вид, как в плоскости  $(hk0)$

равны  $3980$  и  $1880 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ , а экспериментальные скорости составляют  $4080$  и  $1840 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$  соответственно, т.е. ошибка составляет  $\sim 2\text{--}3\%$ .

По результатам аппроксимации зависимости  $\Delta C_V(T, D = 50 \text{ нм})$  для аргента  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  в области  $470\text{--}850 \text{ К}$  имеем  $c_1^{-1}(T) = 1.584[1 + 0.000331(T - 470)] \cdot 10^{-3} \text{ с} \cdot \text{м}^{-1}$  и  $c_2^{-1}(T) = 1.306[1 + 0.0006494(T - 470)] \cdot 10^{-6} \text{ с}^2 \cdot \text{м}^{-2}$ . Рассчитанные изменения скоростей продольных и поперечных колебаний  $c_l(T)$  и  $c_t(T)$  с температурой показаны на рис. 3а. В частности, скорости продольных и поперечных колебаний в аргентите  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  при температуре  $470 \text{ К}$  равны  $3516$  и  $1539 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ , а при  $850 \text{ К}$  уменьшаются до  $2954$  и  $1385 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$  соответственно. Заметим, что в рамках использованных приближений скорости упругих колебаний и упругие характеристики в данной работе оценены для монокристаллической частицы  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Постоянные упругой жесткости  $c_{11}$  и  $c_{44}$  аргента равны  $c_{11}(T) = \rho c_l^2(T)$  и  $c_{44}(T) = \rho c_t^2(T)$  (рис. 3б).

Величину  $c_{12}$  рассчитывали как  $c_{12}(T) = [3B(T) - c_{11}(T)]/2$ , используя значения модуля всестороннего сжатия  $B$  крупнокристаллического аргента из работы [27].

Постоянные упругой жесткости  $c_{11}$ ,  $c_{12}$ ,  $c_{44}$  и постоянные упругой податливости  $s_{11}$ ,  $s_{12}$ ,  $s_{44}$  для кубических кристаллов связаны известными соотношениями:  $s_{44} = 1/c_{44}$ ,  $s_{11} = (c_{11} + c_{12})/[(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})]$  и  $s_{12} = -c_{12}/[(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})]$  [29].

В соответствии с найденными зависимостями  $c_{11}(T)$ ,  $c_{12}(T)$  и  $c_{44}(T)$  при  $470 \text{ К}$  компоненты тензора податливости аргента  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  равны  $s_{11} = 11.20 \times 10^{-12}$ ,  $s_{12} = -0.48 \cdot 10^{-12}$  и  $s_{44} = 58.24 \cdot 10^{-12} \text{ Па}^{-1}$ , а при  $800 \text{ К}$   $s_{11} = 14.99 \cdot 10^{-12}$ ,  $s_{12} = -0.78 \cdot 10^{-12}$  и  $s_{44} = 70.27 \cdot 10^{-12} \text{ Па}^{-1}$ .

Согласно [30], для кубических монокристаллов зависимости модуля Юнга  $E$  и коэффициента Пуассона  $\mu$  от направления  $[hkl]$  имеют вид:

$$E_{hkl} = \frac{1}{s_{11} - 2(s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2}s_{44})\Gamma}, \quad (8)$$

$$\mu_{hkl} = 1/2 - \frac{E_{hkl}}{2(c_{11} + 2c_{12})} \equiv \frac{1 - E_{hkl}(s_{11} + 2s_{12})}{2},$$

где  $\Gamma = \frac{h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2}$ .

С учетом (8) модуль сдвига  $G_{hkl}$  и модуль всестороннего сжатия  $B$  равны

$$G_{hkl} = 1/[2s_{11} - 2s_{12} - 6(s_{11} - s_{12} - s_{44}/2)\Gamma],$$

$$B = 1/[3(s_{11} + 2s_{12})]. \quad (9)$$

Полученные данные по  $s_{11}$ ,  $s_{12}$  и  $s_{44}$  позволяют найти распределения упругих характеристик монокристаллических частиц кубического аргентита  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S от направления  $[hkl]$ . На рисунке 4 как пример показаны зависимости упругих свойств кубического аргентита  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S от направления  $[hkl]$ , рассчитанные для температур 470 и 800 К. Распределения модуля Юнга  $E_{hkl}$  показаны в плоскостях  $(h00)$  и  $(hh0)$  (рис. 4а, б).

Максимальную величину модуль Юнга  $E_{hkl}$  принимает в направлениях  $[010]$  и  $[001]$  и обратных направлениях. При 470 К максимальный модуль  $E_{hkl}$  аргентита равен  $\sim 89.3$  ГПа, минимальную величину  $\sim 44.2$  ГПа модуль  $E_{hkl}$  аргентита  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S имеет в восьми эквивалентных направлениях  $[\pm 1 \pm 1 \pm 0.6]$ . Распределения коэффициента Пуассона  $\mu_{h00}$  и модуля сдвига  $G_{h00}$  кубического сульфида серебра  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S в зависимости от направления  $[hkl]$  показаны в плоскости  $(h00)$  (рис. 4с, д). Эти распределения симметричны относительно плоскостей  $(0k0)$  и  $(00l)$ . Модуль всестороннего сжатия  $B$  изотропен и при 470 К равен  $\sim 32.7$  ГПа.

В целом впервые показано, что совместный анализ экспериментальных данных по теплоемкости нано- и крупнокристаллического вещества позволяет найти скорости продольных и поперечных упругих колебаний. На примере кубического суперионного аргентита  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S в области 470–850 К впервые определены скорости продольных и поперечных колебаний и оценены упругие свойства этого сульфида.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект # 19-79-10101) в Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН.

1. S.I. Sadovnikov, A.A. Rempel, and A.I. Gusev, *Nanostructured Lead, Cadmium and Silver Sulfides: Structure, Nonstoichiometry and Properties*, Springer Intern. Publ. AG, Cham–Heidelberg (2018), 331 p.
2. W. T. Thompson and S. N. Flengas, *Can. J. Chem.* **49**, 1550 (1971).
3. С. И. Садовников, А. В. Чукин, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *ФТТ* **58**, 32 (2016).

4. С. И. Садовников, А. И. Гусев, *Письма в ЖЭТФ* **109**, 605 (2019).
5. S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.V. Chukin, and A.A. Rempel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 4617 (2016).
6. С. И. Садовников, А. И. Гусев, *ФТТ* **59**, 1863 (2017).
7. S.I. Sadovnikov and A.I. Gusev, *J. Therm. Anal. Calor.* **131**, 1155 (2018).
8. A.I. Gusev and S.I. Sadovnikov, *Thermochim. Acta* **660**, 1 (2018).
9. S.I. Sadovnikov, A.V. Ishchenko, and I. A. Weinstein, *J. Alloys Compd.* **831**, 154846 (2020).
10. S.I. Sadovnikov and I. A. Balyakin, *Compd. Mater. Sci.* **184**, 109821 (2020).
11. R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Sahnoun, A.H. Reshak, H. Baltache, and M. Rabah, *Compd. Mater. Sci.* **38**, 29 (2006).
12. С. И. Садовников, А. И. Гусев, *ЖЭТФ* **156**, 1101 (2019).
13. <http://progs.coudert.name/elate/mp?query=mp-556225>.
14. <http://progs.coudert.name/elate/mp?query=mp-36216>.
15. R. Gaillac, P. Pullumbi, and F.-X. Coudert, *J. Phys.: Condens. Matter* **28**, 275201 (2016).
16. Ю. И. Петров, *Физика малых частиц*, Наука, М. (1982), 360 с.
17. A.I. Gusev and A.A. Rempel, *Nanocrystalline Materials*, Cambridge Intern. Science Publ., Cambridge (2004), 351 p.
18. S.I. Sadovnikov and A.I. Gusev, *J. Alloys Compd.* **610**, 196 (2014).
19. C. M. Perrott and N. H. Fletcher, *J. Chem. Phys.* **50**, 2344 (1969).
20. F. Grønvald and E. F. Westrum, *J. Chem. Therm.* **18**, 381 (1986).
21. R. H. Bolt, *J. Acoust. Soc. Am.* **10**, 228 (1939).
22. D.-Y. Maa, *J. Acoust. Soc. Am.* **10**, 235 (1939).
23. E. W. Montrol, *J. Chem. Phys.* **18**, 183 (1950).
24. Ya. A. Iosilevskii, *Phys. Stat. Sol. (b)* **60**, 39 (1973).
25. M. G. Burt, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **6**, 855 (1973).
26. G. H. Comsa, D. Heitkamp, and H. S. Råde, *Solid State Commun.* **24**, 547 (1977).
27. С. И. Садовников, *ФТТ* **60**, 2396 (2018).
28. G. A. Alers, in *Lattice Dynamics / Physical Acoustics. Principles and Methods*, ed. by W. P. Mason, Academic Press, N.Y.–London (1965), v. III, part B, ch. 1, p. 12.
29. R. E. Newnham, *Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure*, Oxford Univ. Press, Oxford–N.Y. (2005), p. 106.
30. T. Gnäupel-Herold, P. C. Brand, and H. J. Prask, *J. Appl. Cryst.* **31**, 929 (1998).