

Скорости продольных и поперечных упругих колебаний в суперионном сульфиде серебра

С. И. Садовников¹⁾

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 β - Ag_2S , – 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 β - Ag_2S 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 β - Ag_2S , имеет объемно-центрированную кубическую (оцк) (пр. гр. $I\bar{m}\bar{3}m$) решетку. При температуре от ~ 860 К до температуры плавления стабильна высокотемпературная гранцентрированная кубическая (гцк) (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) фаза γ - Ag_2S . При охлаждении оцк аргентита β - Ag_2S ниже температуры 450 К происходит фазовый переход с образованием моноклинного акантита α - Ag_2S , а при нагреве аргентита до температуры выше ~ 850 К происходит фазовый переход с образованием γ - Ag_2S [1–4].

В электронике потенциально наиболее применим суперионный аргентит β - Ag_2S , 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_2S 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 $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{ZnS})$ 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_2S . Упругие свойства кубического ZnS достаточно хорошо известны [11], тогда как аналогичные данные по упругим свойствам кубического Ag_2S отсутствуют.

В структуре суперионного кубического сульфида серебра β - Ag_2S 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 акантита α - Ag_2S 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-

¹⁾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, α -AgI, α -Ag₂Te, α -Cu₂Se, α -CuI, халькозина α -Cu₂S или аргентита β -Ag₂S. 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 Ag₂S 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 ~ 37.9 ГПа. По данным [14] максимальный модуль Юнга E орторомбического (пр. гр. $Cmcm$) Ag₂S равен ~ 48.1 ГПа. Об упругих свойствах кубического аргентита β -Ag₂S 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 β -Ag₂S 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 β -Ag₂S в области между переходами “акантит α -Ag₂S–аргентит β -Ag₂S” и “аргентит β -Ag₂S–фаза γ -Ag₂S” показаны на рис. 1. Средний размер частиц нанопоро-

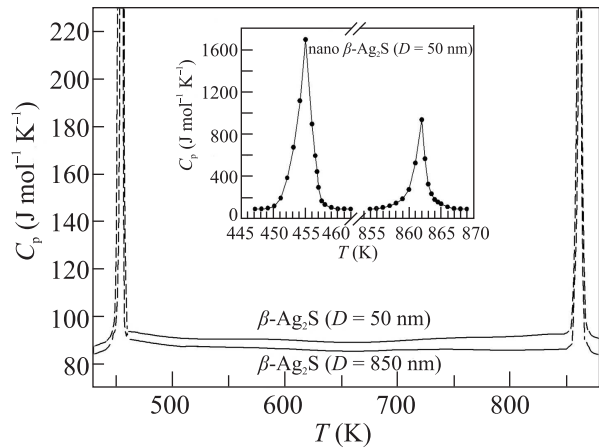


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости $C_p(T)$ нанокристаллического аргентита β -Ag₂S со средним размером частиц ~ 50 нм (верхняя кривая) и крупнокристаллического порошка β -Ag₂S с размером частиц ~ 850 нм (нижняя кривая). На вставке показаны скачки теплоемкости C_p нанопорошка β -Ag₂S в области превращений α -Ag₂S– β -Ag₂S и β -Ag₂S– γ -Ag₂S

рошка β -Ag₂S по данным рентгеновской дифракции равен ~ 50 нм, средний размер частиц крупнокристаллического порошка аргентита достигал ~ 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 β -Ag₂S теплоемкость слабо растет вплоть до температуры превращения аргентита в γ -фазу, $T_{\beta-\gamma}$, где испытывает второй разрыв. Температуры превращений $T_{\alpha-\beta}$ и $T_{\beta-\gamma}$ равны ~ 451 и ~ 858 К, что согласуется с литературными данными [2, 19, 20]. Во всем интервале температур от ~ 470 до ~ 840 К нанокристаллический аргентит β -Ag₂S имеет более высокую теплоемкость по сравнению с крупнокристаллическим аргентитом, причем с ростом температуры от ~ 500 до ~ 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 Ag_2S [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 ω_{\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_Σ и S_Σ – 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_Σ и S_Σ введем молярный объем $v_m = M/\rho$, где M – молярная масса, ρ – 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

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

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

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

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 α – коэффициент линейного термического расширения, B – модуль всестороннего сжатия. С учетом этого

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

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 аргента $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$. На основе данных [7, 8, 27] для крупно- и нанокристаллического аргента оценили поправку $\Delta C(T)$ и получили зависимость $\Delta C_V(T, D) = C_{V\text{-nano}}(T) - C_{V\text{-coarse}}(T)$ аргента. 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.

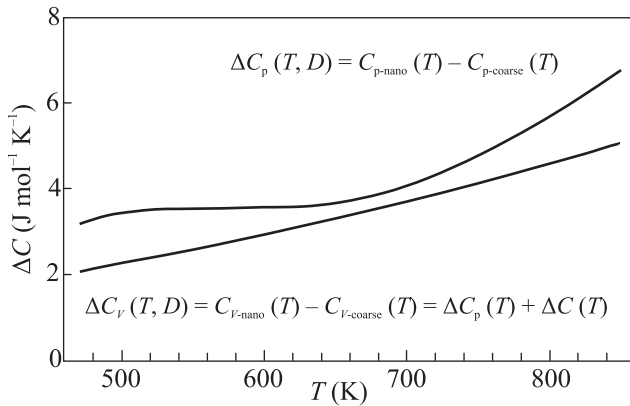


Рис. 2. Температурные зависимости разностей теплоемкостей $\Delta C_p(T) = C_{p\text{-nano}}(T) - C_{p\text{-coarse}}(T)$ и $\Delta C_V(T, D) = C_{V\text{-nano}}(T) - C_{V\text{-coarse}}(T)$ нано- и крупнокристаллического аргента $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$

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 аргента $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ 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 $\Delta C_V(T, D)$ аргента 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 $c_t(T)$.

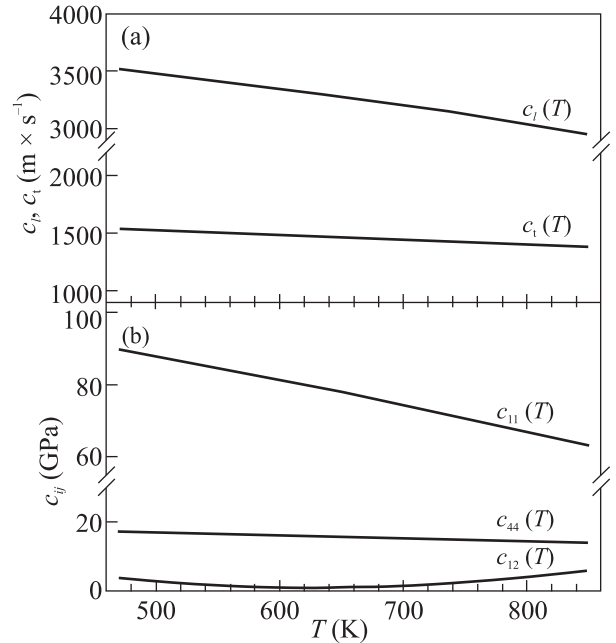


Рис. 3. Температурные зависимости: (а) – скоростей продольных и поперечных колебаний $c_l(T)$ и $c_t(T)$ и (б) – постоянных упругой жесткости $c_{11}(T)$, $c_{44}(T)$ и $c_{12}(T)$ для аргента $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$

По данным [8], точность измерения теплоемкости сульфида серебра достаточно высока и составляет $\pm 1\%$ ($\pm 0.8 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$), величина $\Delta C_V(T, D)$ для крупно- и нанокристаллического аргента 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} аргента 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 PbS [18], и сравнение их с экспериментальными данными дают примерно такую же и даже меньшую ошибку: теоретические скорости c_l и c_t для PbS при 300 К

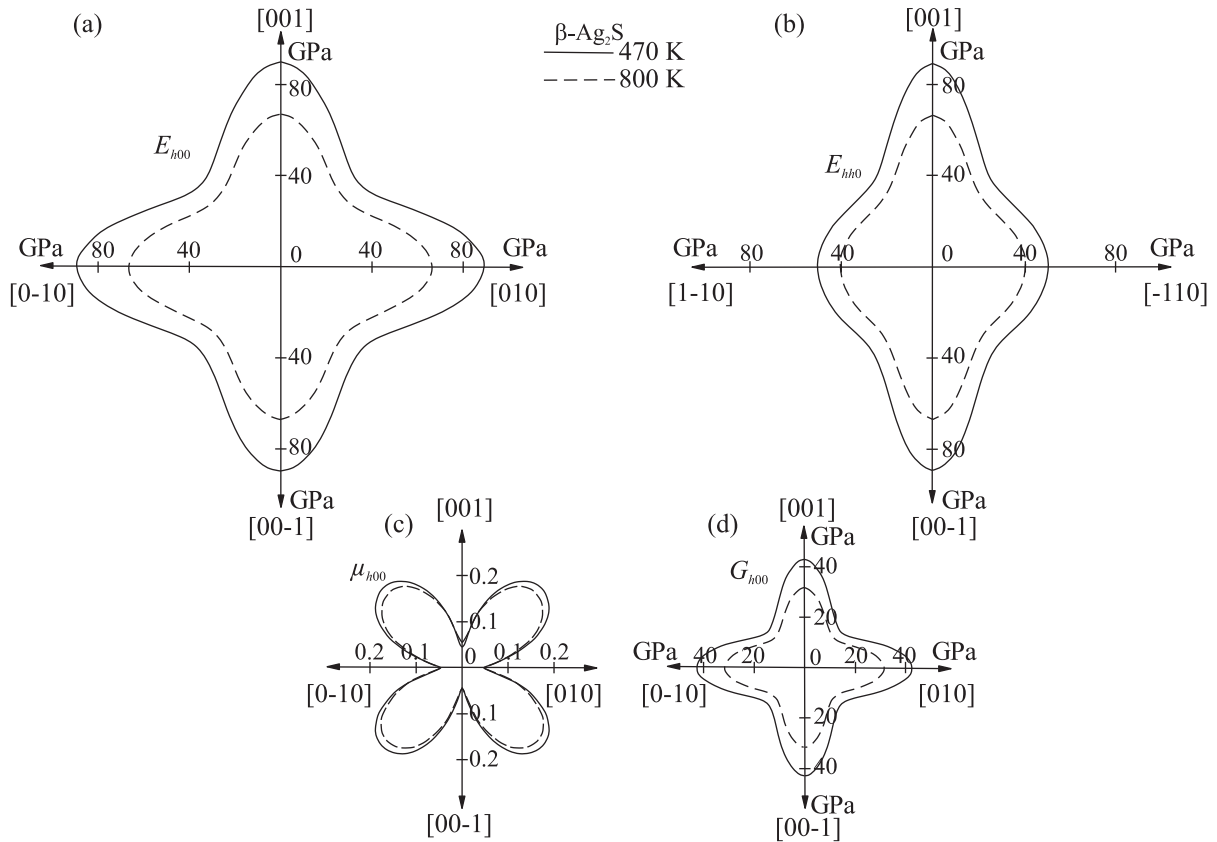


Рис. 4. Зависимости упругих характеристик монокристаллических частиц $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ от кристаллографического направления при 470 К (сплошная линия) и 800 К (пунктир): распределения модуля упругости E_{hkl} в (a) – плоскости $(hk0)$ и (b) – плоскости (hhl) ; распределения (c) – коэффициента Пуассона μ_{hkl} и (d) – модуля сдвига G_{hkl} сульфида $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ в плоскости $(hk0)$. Распределения E_{hkl} , μ_{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 аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ 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 К равны 3516 и $1539 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, а при 850 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 Ag_2S .

Постоянные упругой жесткости c_{11} и c_{44} аргентита 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 аргентита 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 К компоненты тензора податливости аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ 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 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 μ 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 β -Ag₂S от направления $[hkl]$. На рисунке 4 как пример показаны зависимости упругих свойств кубического аргентита β -Ag₂S 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 ~ 89.3 ГПа, минимальную величину ~ 44.2 ГПа модуль E_{hkl} аргентита β -Ag₂S имеет в восьми эквивалентных направлениях $[\pm 1 \pm 1 \pm 0.6]$. Распределения коэффициента Пуассона μ_{h00} и модуля сдвига G_{h00} кубического сульфида серебра β -Ag₂S 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 ~ 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 β -Ag₂S 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).