

УДК 666.266.3

## ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛОФИЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОНПРОВОДЯЩИХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $(1-x)(0.27\text{Sb}_2\text{Se}_3-0.73\text{GeSe}_2)-x\text{Ag}_2\text{Se}^1$

© 2025 г. В. В. Томаев<sup>a, b, \*</sup>, Ю. С. Тверьянович<sup>b, \*\*</sup>, С. С. Луньков<sup>b</sup>, С. А. Зайцева<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Санкт-Петербургский технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

<sup>b</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

\*e-mail: tvaza@mail.ru

\*\*e-mail: tys@bk.ru

Поступила в редакцию 01.07.2024 г.

После доработки 08.10.2024 г.

Принята к публикации 30.10.2024 г.

Представлен анализ влияния концентрации селенида серебра на пластичность, взаимосвязь микротвердости и температуры размягчения, энергию связи атомов металла в халькогенидных стеклах системы  $(1-x)(0.27\text{Sb}_2\text{Se}_3-0.73\text{GeSe}_2)-x\text{Ag}_2\text{Se}$ . Особое внимание обращено на кратное увеличение пластичности при увеличении содержания селенида серебра в халькогенидных стеклах. Наблюдаемые эффекты связываются с формированием металлофильных взаимодействий серебро–серебро. Исследования дополнены результатами импедансометрии в связи с тем, что металлофильные взаимодействия в халькогенидных стеклах могут активно влиять не только на температуру стеклования, но и на многие другие важные свойства, включая механизм электронной и ионной проводимости.

**Ключевые слова:** халькогенидные стекла, селенид серебра, ионная проводимость, пластичность, металлофильные связи Ag–Ag, сетка стекла

**DOI:** 10.31857/S0424857025010043, **EDN:** DKSFOI

## INFLUENCE OF METALLOPHILIC INTERACTIONS ON PHYSICOCHMICAL PROPERTIES OF ION-CONDUCTING GLASS SYSTEMS $(1-x)(0.27\text{Sb}_2\text{Se}_3-0.73\text{GeSe}_2)-x\text{Ag}_2\text{Se}^2$

© 2025 V. V. Tomaev<sup>a, b</sup>, Y. S. Tverjanovich<sup>b</sup>, S. S. Lunkov<sup>b</sup>, and S. A. Zaitseva<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>St. Petersburg Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

<sup>b</sup>Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

\*e-mail: tvaza@mail.ru

\*\*e-mail: tys@bk.ru

The influence of silver selenide concentration on plasticity, microfate and softening temperature interrelationship, energy of metal atoms in chalcogenide system  $(1-x)(0.27\text{Sb}_2\text{Se}_3-0.73\text{GeSe}_2)-x\text{Ag}_2\text{Se}$  was presented. Particular attention is paid to a multiple increase in plasticity with an increase in silver selenide content in chalcogenide glasses. The observed effects are associated with the formation of metallophilic interactions of silver–silver. The studies are supplemented by the results of impedance, due to the fact that metallophilic interactions in chalcogenide glass can actively influence not only the glass transition temperature, but also many other important properties, including the mechanism of electronic and ion conductivity.

**Keywords:** chalcogenide glass, silver selenide, ionic conductivity, plasticity, metallophilic bonds Ag–Ag, glass mesh

<sup>1</sup> По материалам доклада на 17-м Международном Совещании “Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твердого тела”, Черноголовка, 16–23 июня 2024 г.

<sup>2</sup> Based on the materials of the lecture at the 17th International Meeting “Fundamental and Applied Problems of Solid State Ionics”, Chernogolovka, June 16–23, 2024.

## ВВЕДЕНИЕ

Гибкой электронике предрекают революцию в электронной промышленности 21-го века, поэтому неудивительно, что в настоящий момент это направление весьма интенсивно развивается [1–3]. Таким бурным изменениям способствуют не только удобство использования гибких устройств в технике, но и возможность размещения различных сенсоров на их основе непосредственно на контролируемых подвижных объектах, например на теле или одежде человека [4, 5]. На практике все компоненты гибких электронных устройств, включая функциональные компоненты, должны выдерживать многократные механические деформации для того, чтобы обеспечивать структурную и функциональную целостность, в том числе при температурах выше комнатных [6–8].

Необходимо отметить, что большинство известных неорганических полупроводников являются хрупкими при комнатной температуре [9–11], и для целей гибкой электроники мало подходят. Поэтому открытие пластичности полупроводника  $\text{Ag}_2\text{S}$  при комнатной температуре [12–14] является прорывом в решении этой давней дилеммы между механической деформируемостью и электрическими характеристиками и может открыть широкие возможности для более интенсивного развития гибкой электроники [15–17].

Полупроводниковые материалы, которые применяются в настоящий момент в гибкой электронике, можно разделить на три основные группы: неорганические – нанокристаллические [18–20], неорганические – аморфные [21–23] и органические [24–26]. Группа неорганических – нанокристаллических полупроводниковых материалов обладает относительно высокой стабильностью функциональных свойств, но малой гибкостью и пластичностью. Органические полупроводники достаточно пластичны, но их свойства сравнительно быстро деградируют. Неорганические – аморфные полупроводники, представленные в основном аморфным кремнием, занимают промежуточное положение в этом ряду, но имеют трудно регулируемые электронные свойства. Отдельной группой перспективных материалов, используемых в гибкой электронике, могли бы быть пластичные стеклообразные материалы [27–29]. Однако стеклообразные материалы, как правило, характеризуются высокой хрупкостью, что обуславливает их низкую устойчивость к механической нагрузке и перепадам температур [30].

Тем не менее обнаружено, что халькогенидные стекла с высоким содержанием серебра не только обладают значительной ионной проводимостью по серебру, но и, как было показано ранее [31–33], демонстрируют повышенную пластичность по сравнению с остальными халькогенидными стеклами. Последнее связано со способностью атомов серебра к формированию ненаправленных металлофильных связей при высокой их концентрации в сетке стекла.

С другой стороны, известно, что стекла, по сравнению с кристаллами, имеют ряд преимуществ: свойства плавно меняются с изменением состава, ионная проводимость выше проводимости кристалла того же состава, как неупорядоченные системы они мало восприимчивы к посторонним примесям, современные стекольные технологии позволяют изготовить на их основе изделия практически любой формы и т.д. [34, 35].

Тем не менее известно, что одним из востребованных материалов для создания гибких сенсоров являются пластичные кристаллические неорганические полупроводники на основе  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Te}$  [36–38], относящиеся к твердым электролитам и которые в настоящее время интенсивно исследуются для этих целей.

Обобщая вышесказанное, можно считать, что стекла, способные включать в свой состав без потери стеклообразующей способности не менее 20 мол. % халькогенида серебра, могут быть перспективными материалами, применяемыми в гибкой электронике. Отмеченные наблюдения могут обуславливать интерес к стеклам на основе  $\text{Ag}_2\text{Se}$ .

В работе [32] проведен анализ температуры стеклования халькогенидных стекол с ионной проводимостью в зависимости от содержания халькогенидов серебра. Здесь особенности изменения температуры стеклования материала на основе халькогенидов серебра объясняются существованием ковалентных связей серебро–халькоген ( $\text{Ag}-\text{Ch}$ ) и металлофильных связей серебро–серебро ( $\text{Ag}-\text{Ag}$ ). При оценке степени связности сетки халькогенидного стекла традиционно принимается, что число связей, формируемых каждым атомом, совпадает с его степенью окисления. Однако проведенный анализ показал, что большое количество изученных халькогенидных стеклообразующих систем, содержащих серебро, демонстрирует общую взаимосвязь, позволяющую сделать вывод о том, что коэффициент связности серебра в халькогенидных стеклах существенно превышает его формальную степень окисления, поскольку серебро образует металлофильные связи в дополнение к ковалентным.

Ожидая, что металлофильные взаимодействия влияют не только на температуру стеклования, но и на многие другие важные свойства этих стекол, включая ионную проводимость, авторы провели измерения проводимости в зависимости от концентрации селенида серебра в стеклах системы  $(1-x)(0.27\text{Sb}_2\text{Se}_3-0.73\text{GeSe}_2)-x\text{Ag}_2\text{Se}$ .

Выбор данной системы для исследований был обусловлен следующими соображениями.

Авторы работы [39], исследуя стекла системы  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$ , убедительно подтвердили предположение о высокой координации серебра в халькогенидных стеклах, ведущей к соответствующему изменению свойств стекол, в частности температуры размягчения  $T_g$ . По этим данным, замена  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  на  $\text{Ag}_2\text{Se}$  ведет к существенному росту  $T_g$ .

Учитывая то, что введение  $\text{Ag}_2\text{Se}$  в стекло системы  $\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$  приводит к значительному увеличению пластичности [32], авторы настоящей статьи повышенное внимание уделили изучению этой системы.

Кроме этого, концепция существования металлофильных связей в халькогенидных стеклах является новой и поэтому нуждается во всестороннем рассмотрении и дополнительных обоснованиях.

Согласно нашим данным [33], полученным для стекол системы  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3(\text{Sb}_2\text{Se}_3)-\text{GeSe}_2$ ,  $T_g$  при замене селенидов даже трехвалентных металлов на  $\text{Ag}_2\text{Se}$  не уменьшается.

Рассматривая более подробно данные, полученные нами в работе [33], можно предположить, что  $\text{GeSe}_2$ , как соединение, содержащее металл с максимальным координационным числом в исследуемой стеклообразующей системе, и будет в основном определять величину  $T_g$ . Здесь же был сделан вывод о том, что  $\text{Ag}_2\text{Se}$  в составе исследованных стекол оказывает такое же влияние на величину  $T_g$ , как и селениды трехвалентных металлов  $\text{As}$  и  $\text{Sb}$ . Это согласуется с выводом авторов [40] о том, что средняя координация атомов в стеклообразных нанообластях состава  $\text{Ag}_2\text{Se}$  близка к 2.4.

В работе [31] представлена зависимость пластичности синтезированных нами стекол системы  $(1-x)(0.27\text{Sb}_2\text{Se}_3-0.73\text{GeSe}_2)-x\text{Ag}_2\text{Se}$  от концентрации  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , рассчитанной с использованием соотношения Милмана [41]. Наблюданное увеличение пластичности может способствовать значительному улучшению функциональных свойств, в частности улучшать устойчивость к перепадам температуры и иметь хорошие перспективы для использования в гибкой электронике.

Таким образом, на основании представленного краткого обзора стекол, авторами для исследований выбрана система  $(1-x)(0.27\text{Sb}_2\text{Se}_3-0.73\text{GeSe}_2)-x\text{Ag}_2\text{Se}$ , проявляющая высокую пластичность и перспективная для использования в гибкой электронике.

Целью настоящей работы является развитие концепции металлофильных взаимодействий атомов серебра в халькогенидных стеклах, изучение их влияния на энергию межатомных взаимодействий методом РФЭС и на ионный транспорт, по данным импедансной спектроскопии. Указанные результаты обсуждаются во взаимосвязи с экспериментальными результатами по температуре размягчения и пластичности стекол.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

**Синтез стекол (СС).** Халькогенидные стекла синтезировались из простых веществ и содержали следующее количество основного компонента:  $\text{Sb}$  (99.995%),  $\text{Se}$  (99.997%),  $\text{Ag}$  (99.990%) и  $\text{Ge}$  (99.999%) по методике, представленной в работе [42]. Были синтезированы следующие составы образцов с соответствующей нумерацией: (0)  $x = 0.00$ ; (1)  $x = 0.05$ ; (2)  $x = 0.10$ ; (3)  $x = 0.15$ ; (4)  $x = 0.20$ ; (5)  $x = 0.25$ ; (6)  $x = 0.30$ ; (7)  $x = 0.35$ ; и (8)  $x = 0.40$ ; (9)  $x = 0.45$ . Для каждого случая компоненты соответствующего состава помещались в кварцевые ампулы, которые затем откачивались до давления  $10^{-4}$  мм рт. ст. и запаивались. Это гарантировало постоянство состава стекла в процессе изготовления. Для всех составов синтез проводился в муфельной печи при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 3 ч при постоянном перемешивании. С целью увеличения скорости охлаждения ампулы помещали в ледяную воду сразу после синтеза. Все использованные методы исследования, за исключением импедансной спектроскопии, не предъявляют специальных требований к форме образцов. Образцы для импедансной спектроскопии отжигались, а затем обрабатывались для получения плоскопараллельных пластин толщиной 3 мм.

**Рентгеноструктурный анализ (РФА).** Рентгенофазовый анализ всех синтезированных стекол был проведен по методике, представленной в работе [42], с помощью дифрактометра ARL X'TRA в режиме  $\theta-2\theta$ -сканирования ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1.541 \text{\AA}$ ) в диапазоне углов  $2\theta = 20^\circ-60^\circ$ , при шаге сканирования  $0.04^\circ$  и времени экспозиции 2 с на точку. Данная методика, несмотря на дискуссионное мнение относительно ее полезности для исследования структуры стекол, давно находится в поле зрения исследователей [43, 44].

### Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).

Для измерения величины  $T_g$  стекол использовался дифференциальный сканирующий калориметр высокой чувствительности Netzsch DSC204 F1 Phoenix с  $\mu$ -сенсором [45]. Концепция измерительной камеры основана на однородном нагревании дискового  $\mu$ -сенсора с целью получения стабильной и воспроизводимой базовой линии, на эффективной системе охлаждения. Стекла исследуемых составов предварительно измельчались в агатовой ступке и помещались в алюминиевый тигель. Анализ проводился в диапазоне температур 30–350°C, а скорость нагрева составляла 10 град/мин.

Вместе с высокой точностью по температуре  $\mu$ -сенсор обеспечивает высокий уровень чувствительности, который до сих пор в калориметрии являлся недостижимым.

**Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).** Метод фотоэлектронной спектроскопии, основанный на явлении фотоэффекта, является современным методом исследования заполненных электронных состояний в твердом теле и способен дать дополнительную информацию о свойствах исследуемых стекол [46].

Для проведения измерений стекол исследуемых составов методом РФЭС были использованы: аналитический модуль фотоэлектронной спектроскопии платформы “Нанолаб” и комплексный фотоэлектронный и растровый ожеэлектронный спектрометр Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi.

**Импедансная спектроскопия (ИС).** Измерения стекол исследуемых составов проводили методом импедансной спектроскопии с использованием импедансметра Elins Z-1000Р (ООО “Элинс”, Россия) в двухконтактной ячейке с обратимыми электродами из Ag в диапазоне частот 1–10<sup>6</sup> Гц [47]. Образцы стекла в виде куба с размером стороны 3 мм были тщательно отполированы. На противоположные грани всех стекол в качестве обратимого электрода была нанесена серебряная паста. Все измеренные годографы импеданса обрабатывали с помощью специальной программы ZView и графического пакета программ Origin фирмы OriginLab Corporation. Из полученных данных определяли сопротивление образца и рассчитывали удельную электропроводность.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Введение в состав халькогенидных стекол соединений одновалентных металлов приводит к уменьшению среднего числа связей, прихо-

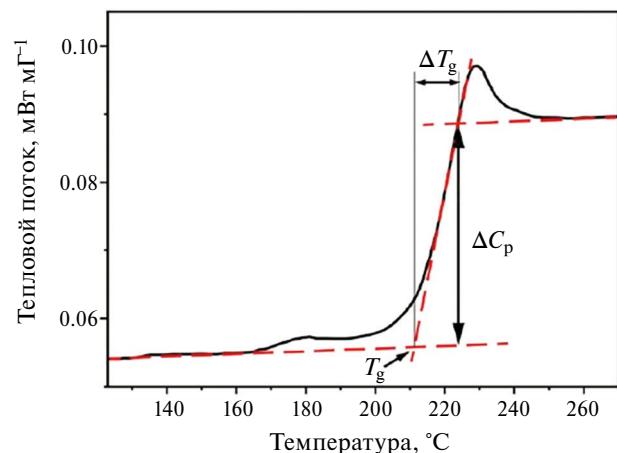


Рис. 1. DSC-кривая образца стекла с  $x = 0.30$ , показывающая, как определить значения  $T_g$ ,  $\Delta C_p$  и  $\Delta T_g$  на основании графика.

дящегося на один атом. Тем самым происходит уменьшение степени связности сетки стекла. Результатом является быстрое снижение  $T_g$ . При возрастании концентрации  $\text{Ag}_2\text{Se}$  до 20 мол. % появляется вероятность формирования атомами серебра не только ковалентных связей с селеном, но и металлофильных взаимодействий друг с другом. Это приводит к существенному замедлению снижения величины  $T_g$ . В результате стекло, содержащее 40 мол. %  $\text{Ag}_2\text{Se}$  имеет  $T_g = 200^\circ\text{C}$ . Это больше, чем температура размягчения, которую имеют такие классические халькогенидные стекла, как  $\text{As}_2\text{S}_3$  и  $\text{As}_2\text{Se}_3$ .

**Синтез стекол.** Все синтезированные образцы стекла имели черный цвет и типичный раковистый излом.

**Рентгенофазовый анализ.** По результатам рентгенофазового анализа всех синтезированных стекол, системы дифрактограммы содержат исключительно широкие аморфные пики (гало), характерные для стеклообразных материалов, что подтверждает отсутствие кристаллических включений. Исключением является 9-й образец, содержащий, по данным РФА, кристаллические включения.

**Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).** На рис. 1 показана измеренная кривая ДСК образца стекла, имеющего состав  $x = 0.30$ . Эффект размягчения стекла характеризуется хорошим разрешением, что позволяет (как показано на рис. 1) анализировать зависимости от концентрации не только самой температуры размягчения стекла ( $T_g$ ).

На рис. 2 по данным ДСК показана зависимость температуры стеклования от концентра-

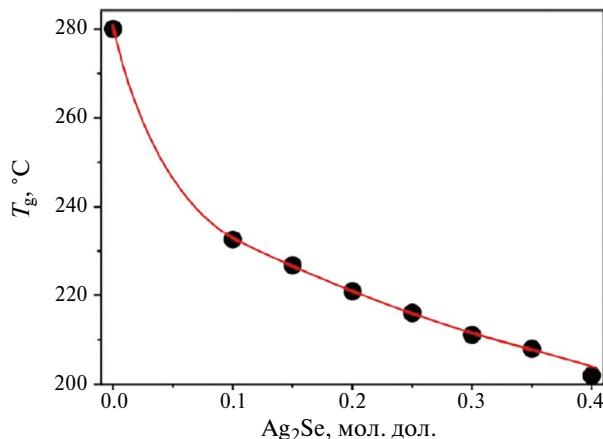


Рис 2. Зависимость температуры стеклования, определенной методом ДСК для стекол исследованной системы, от концентрации Ag<sub>2</sub>Se.

ции Ag<sub>2</sub>Se. Значение  $T_g$  стекла, не содержащего Ag<sub>2</sub>Se, составляет 280°C и удовлетворительно согласуется с литературными данными [48].

**Фотоэлектронная спектроскопия.** РФЭС всех элементов (за исключением спектров Ag) состоят из нескольких линий. Поэтому после деконволюции спектра рассчитывалась концентрационная зависимость средневзвешенной энергии связи всего спектра для каждого элемента по формуле

$$E_s = \frac{\sum_i E_i A_i}{\sum_i A_i},$$

где  $E_i$  – положение максимума  $i$ -й полосы спектра;  $A_i$  – ее интегральная относительная интенсивность.

Полученные зависимости энергии связи ( $E_s$ ) каждого элемента, входящего в состав стекла, от концентрации Ag<sub>2</sub>Se приведены на рис. 3.

Согласно представленным результатам, можно сделать следующие предположения.

Энергия связи Sb (рис. 3а) практически не зависит от состава стекла. Энергия связи остальных элементов (рис. 3б–3г) растет при увеличении содержания серебра. Соотношение концентраций селенидов сурьмы и германия при этом не меняется. Поэтому можно считать, что изменения связаны именно с ростом содержания Ag<sub>2</sub>Se.

РФА не обнаружил кристаллических включений в стеклах с  $x \leq 0.4$ . При  $x=0.45$  появляются кристаллические включения соединения Ag<sub>8</sub>GeSe<sub>6</sub>. Поэтому можно предположить, что рост  $E_s$  для Ag, Ge, Se является результатом формирования тройных структурных единиц указанного соединения в сетке стекла. Однако содержание GeSe<sub>2</sub> в стекле с  $x=0$  высокое (73 мол. %). Поэтому для первых же

добавок Ag<sub>2</sub>Se отсутствуют трудности формирования структурных единиц соединения Ag<sub>8</sub>GeSe<sub>6</sub> и  $E_s^{\text{Ag}}$  не должен зависеть от состава. С другой стороны,  $E_s^{\text{Ge}}$  должен линейно расти вместе с увеличением содержания Ag<sub>2</sub>Se. Наблюдаемые же изменения  $E_s$  для Ag, Ge, Se имеют нулевую производную при малых содержаниях Ag<sub>2</sub>Se. Это означает, что эффект описывается степенной зависимостью от содержания Ag<sub>2</sub>Se с показателем степени не меньше 2. Этому требованию удовлетворяют металлофильные взаимодействия Ag–Ag.

Таким образом,  $E_s^{\text{Ag}}$  растет с ростом содержания серебра благодаря металлофильным взаимодействиям Ag–Ag. По индукционному механизму указанный рост распространяется и на элементы, находящиеся в первой и второй координационных сферах серебра. К этим элементам относятся селен и германий. Сурьма в их число не входит, так как в стекле формируются структурные единицы соединения на основе Ag, Ge, Se, не включающего Sb. Это соединение выделяется в самостоятельную кристаллическую фазу при кристаллизации сплавов в результате превышения критического содержания Ag<sub>2</sub>Se.

**Импедансная спектроскопия.** Измеренные зависимости мнимой части импеданса  $Z''$  от реальной  $Z'$  имеют типичный вид для твердых электролитов (рис. 4).

На основании этого полученные экспериментальные значения удельного активного сопротивления были отнесены к ионной проводимости.

По результатам импедансной спектроскопии была найдена зависимость удельного сопротивления от содержания Ag<sub>2</sub>Se в стекле ( $x$ ). Согласно уравнениям, предложенным для описания транспорта однозарядных катионов в халькогенидных стеклах [49, 50]:  $\lg R \sim -\sqrt[3]{M}$  (где  $R$  – удельное сопротивление,  $M$  – атомная доля однозарядного катиона). Построенные в указанных координатах экспериментальные данные, представленные на рис. 5, демонстрируют выполнение данного соотношения.

Причем экстраполяция найденной зависимости к концентрации серебра, соответствующей составу Ag<sub>2</sub>Se, дает значение удельного сопротивления 54 Ом см. Учитывая, что речь идет не о кристаллическом соединении указанного состава, а о гипотетическом стекле, это значение удельного сопротивления можно считать разумным.

Полученные годографы импеданса, представляют собой полуокружности, центр которых находится ниже оси абсцисс. Причиной этого, как известно, является флюктуационный разброс зна-

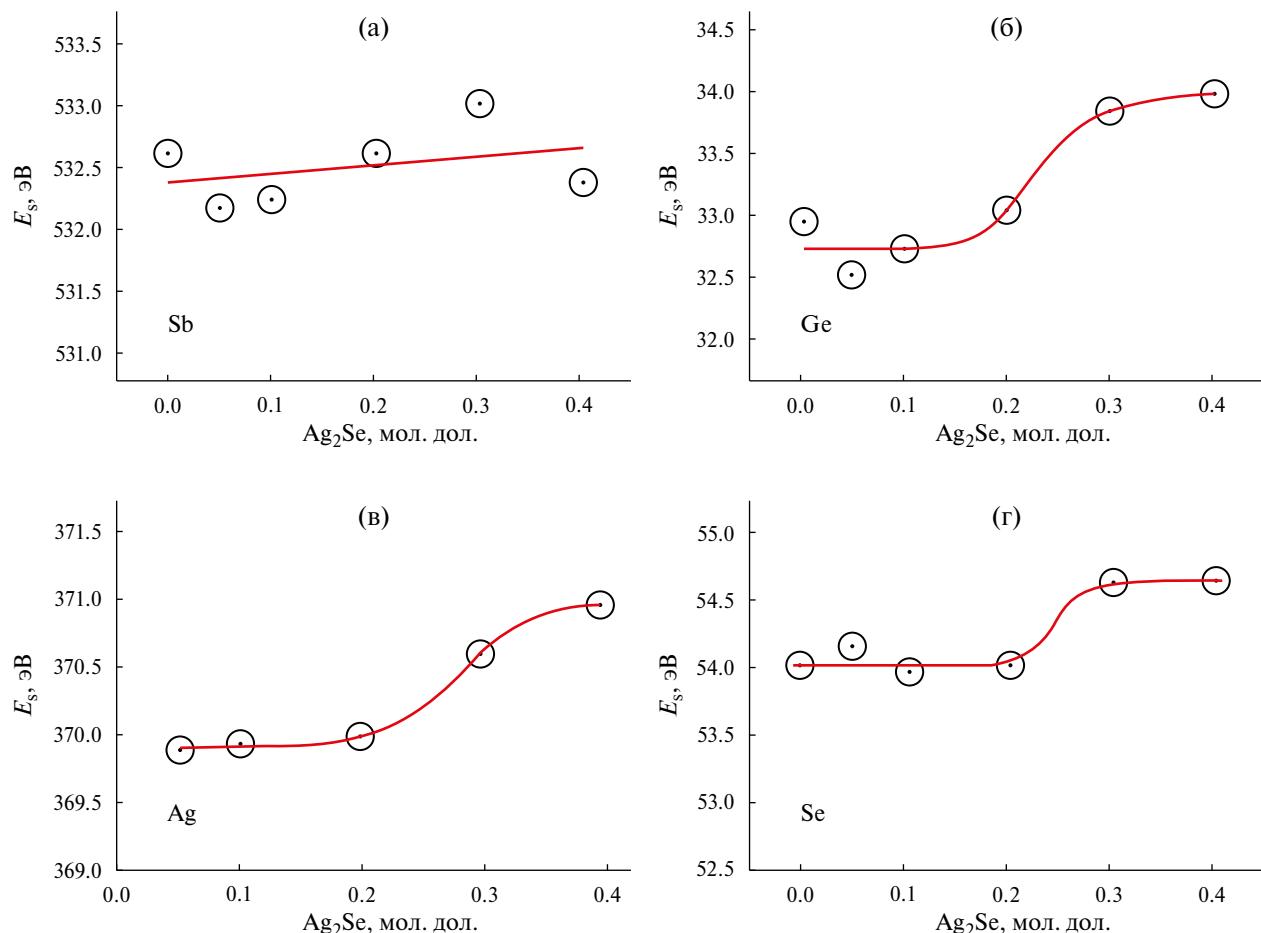


Рис. 3. Зависимость средневзвешенной энергии связи каждого элемента в стеклах системы  $(1-x)(0.27\text{Sb}_2\text{Se}_3 - 0.73\text{GeSe}_2)-x\text{Ag}_2\text{Se}$  от концентрации  $\text{Ag}_2\text{Se}$ .

чений характеристического времени  $\tau$ , описывающего соответствующий годограф (обратной величины частоты напряжения, соответствующей максимальному значению мнимой части годографа). Чем шире разброс  $\tau$ , тем ниже расположен центр окружности годографа. Флуктуационная природа свойственна стеклообразному состоянию.

Флуктуации  $\tau$  можно сопоставить флуктуацию потенциальных барьеров, преодолеваемых катионами в процессе своей миграции. Величина этих замороженных флуктуаций определяется температурой формирования стекла ( $T_g$ ). Для изученных стекол с  $x$ , изменяющимся от 0.2 до 0.4, отклонение  $T_g$  от его среднего значения в этом интервале концентраций составляет  $\pm 2\%$ . Это позволяет считать флуктуацию высоты потенциальных барьеров величиной постоянной. Сама же высота потенциальных барьеров, зависящая от концентрации  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , меняется существенно, приводя и к существенному изменению лога-

рифма удельного сопротивления. Отсюда можно заключить, что относительная роль флуктуаций  $\tau$  будет возрастать с ростом концентрации  $\text{Ag}_2\text{Se}$  и уменьшением  $R$ .

Параметром, численно характеризующим смещение центра окружности (и, соответственно, флуктуацию  $\tau$ ) независимо от величины удельного сопротивления, является тангенс угла ( $\text{tg}\alpha$ ), образованного абсциссой и радиусом окружности, проведенным в точку ее пересечения с абсциссой.

Ниже, на рис. 6 приведена зависимость логарифма  $\text{tg}\alpha$  от логарифма удельного сопротивления.

Как и предполагалось, рост удельного сопротивления стекол сопровождается снижением роли флуктуационного разброса характеристических времен годографов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные экспериментальные результаты, в частности, пороговый характер роста энер-

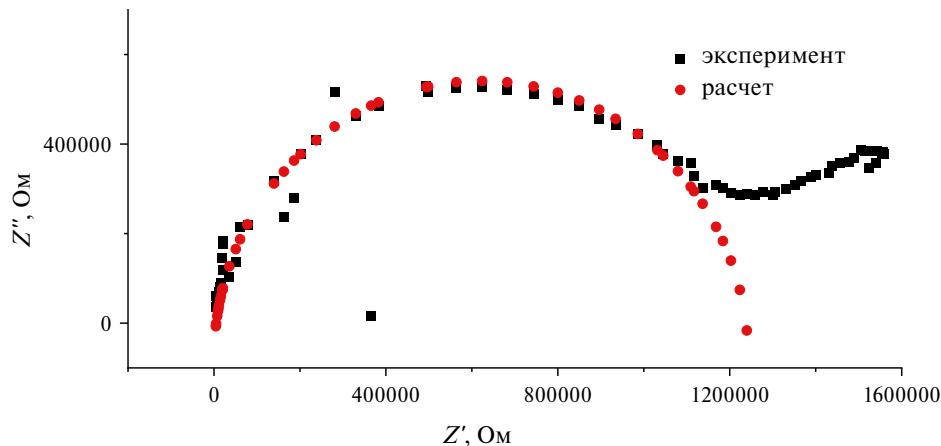


Рис. 4. Зависимость мнимой части импеданса от реальной для стекла с  $x=0.4$ . Черные точки – экспериментальные данные; красные точки – результат аппроксимации.

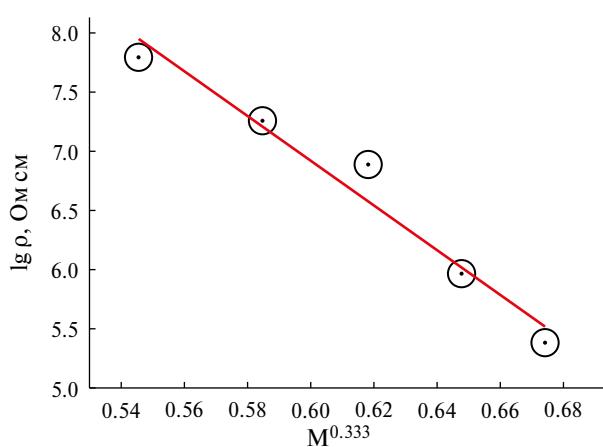


Рис. 5. Зависимость логарифма удельного сопротивления стекол системы  $(1-x)(0.27\text{Sb}_2\text{Se}_3-0.73\text{GeSe}_2)-x\text{Ag}_2\text{Se}$  от кубического корня из атомной доли серебра.

гии связи Ge, Se и Ag при увеличении содержания последнего подтверждают формирование металлофильных связей Ag–Ag в стеклах системы  $(1-x)(0.27\text{Sb}_2\text{Se}_3-0.73\text{GeSe}_2)-x\text{Ag}_2\text{Se}$  при концентрации  $\text{Ag}_2\text{Se}$  выше 20 мол. %. Вместе с тем каких-либо особенностей в поведении концентрационной зависимости ионной проводимости обнаружить не удалось. По-видимому, это связано со следующими обстоятельствами.  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , халькогенидные стекла вообще, включая стекла исследованной системы, образованы ковалентными химическими связями металл–халькоген с долей ионности менее 10%. Благодаря этому отсутствует сильное кулоновское отталкивание между атомами серебра, что делает возможным их сближение и формирование металлофильного взаимодействия. Для ионного переноса атом Ag должен приоб-

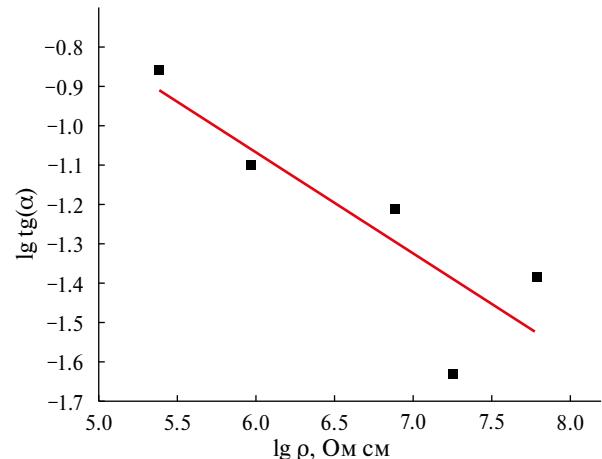


Рис. 6. Зависимость логарифма  $\text{tg}\alpha$  от логарифма удельного сопротивления стекол системы  $(1-x)(0.27\text{Sb}_2\text{Se}_3-0.73\text{GeSe}_2)-x\text{Ag}_2\text{Se}$ .

рести электрический заряд, что приведет к распаду металлофильного взаимодействия. Таким образом, на движение ионов Ag металлофильное взаимодействие не оказывает влияния. Однако нельзя исключить его вклад в процесс перехода атомов серебра из ковалентносвязанного состояния с минимальным эффективным зарядом в состояние с целочисленным зарядом, участвующее в ионном транспорте.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РНФ, грант № 24-23-00140.

Измерения свойств материалов проводились в Научном парке Санкт-Петербургского государственного университета (Междисциплинарный РЦ по направлению “Нанотехнологии”,

РЦ Рентгенодифракционные методы исследования, РЦ Термогравиметрические и калориметрические методы исследования, РЦ Физические методы исследования поверхности, РЦ диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники) и инжиниринговом центре Санкт-Петербургского технологического института (технического университета).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы сообщают, что у них отсутствует конфликт интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chen, K., Pan, J., Yin, W., Ma, C., and Wan, L., Flexible electronics based on one-dimensional inorganic semiconductor nanowires and two-dimensional transition metal dichalcogenides, *Chinese Chem. Letters*, 2023, vol. 34, 108226, 16 p.
- Chen, H., Wei, T.-R., Zhao, K., Qiu, P., Chen, L., He, J., and Shi, X., Room-temperature plastic inorganic semiconductors for flexible and deformable electronics, *InfoMat*, 2021, vol. 3, p. 22.
- Li, H., Cao, Y., Wang, Z., and Feng, X., Flexible and stretchable inorganic optoelectronics, *Optical Mater. Express*, 2019, vol. 9, no. 10, p. 4024.
- Gao, W., Ota, H., Kiriya, D., Takei, K., and Javey, A., Flexible Electronics toward Wearable Sensing, *Acc. Chem. Res.*, 2019, vol. 52, p. 523.
- Hu, J., Dun, G., Geng, X., Chen, J., Wu, X., and Ren, T.-L., Recent progress in flexible micro-pressure sensors for wearable health monitoring, *Nanoscale Adv.*, 2023, vol. 5, p. 3131.
- Kim, J., Lee, J., Son, D., Choi, M. K., and Kim, D.H., Deformable devices with integrated functional nanomaterials for wearable electronics, *Nano Convergence*, 2016, vol. 3, no. 4, p. 13.
- Vu, C.C., Kim, S.J., & Kim, J., Flexible wearable sensors – an update in view of touch-sensing, *Sci. and Technol. Adv. Mater.*, 2021, vol. 22, no. 1, p. 26.
- Amani, A. M., Tayebi, L., Abbasi, M., Vaez, A., Kamyab, H., Chelliapan, S., and Vafa, E., The Need for Smart Materials in an Expanding Smart World: MXene-Based Wearable Electronics and Their Advantageous Applications, *ACS Omega*, 2024, vol. 9, no. 3, p. 3123.
- Pisula, W., Inorganic Semiconductors in Electronic Applications, *Electron. Mater.*, 2023, vol. 4, p. 136.
- Wang, S., Sun, M., and Hung, N.T., Advanced Inorganic Semiconductor Materials, *Inorganics*, 2024, vol. 12, p. 81.
- Sun, Y. and Rogers, J. A., Inorganic Semiconductors for Flexible Electronics, *Adv. Mater.*, 2007, vol. 19, p. 1897.
- Shi, X., Chen, H., Hao, F., Liu, R., Wang, T., Qiu, P., Burkhardt, U., Grin, Y., and Chen, L., Room-temperature ductile inorganic semiconductor, *Nature Mater.*, 2018, vol. 17, p. 421.
- Liang J., Wang T., Qiu P., Yang S., Ming C., Chen H., Song Q., Zhao K., Wei T.-R., Ren D., Sun Y.-Y., Shi X., He J., Chen L., Flexible thermoelectrics: from silver chalcogenides to full-inorganic devices, *Energy & Environmental Sci.*, 2019, vol. 17, no. 8, p. 9.
- Min, Zhu, Xiao-Lei, Shi, Hao, Wu, Qingfeng, Liu, and Zhi-Gang, Chen, Advances in  $\text{Ag}_2\text{S}$ -based thermoelectrics for wearable electronics: Progress and perspective, *Chem. Engineering J.*, 2023, vol. 475, p. 146194. 17 p.
- Sadovnikov, S.I., Kostenko, M.G., Gusev, A.I., and Lukyanov, A.V., Low-Temperature Predicted Structures of  $\text{Ag}_2\text{S}$  (Silver Sulfide), *Nanomaterials*, 2023, vol. 13, p. 2638. 21 p.
- Ge, B., Li, R., Zhu, M., Yu, Y., and Zhou, C., Deformation Mechanisms of Inorganic Thermoelectric Materials with Plasticity, *Adv. Energy Sustainability Res.*, 2024, vol. 5, p. 2300197. 11 p.
- Zhu, Y., Liang, J.-S., Shi, X., and Zhang, Z., Full-Inorganic Flexible  $\text{Ag}_2\text{S}$  Memristor with Interface Resistance–Switching for Energy-Efficient Computing, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, vol. 14, p. 43482.
- Wong, W.S. and Salleo, A., eds. *Flexible Electronics: Materials and Applications* William S. Wong and Alberto Salleo, eds. Springer. ISBN 978-0-387-74362-2, 2009. 462 p.
- Kim, D.-H., Lu, N., Ghaffari, R., and Rogers, J.A., Inorganic semiconductor nanomaterials for flexible and stretchable bio-integrated electronics, *NPG Asia Materials*, 2012, vol. 4, 9 p.
- Wang, C., Cheng, R., Liao, L., and Duan, X., High performance thin film electronics based on inorganic nanostructures and composites, *Nano Today*, 2013, vol. 8, p. 514.
- Jang, H.-J., Lee, K. J., Jo, K.-W., Katz, H.E., Cho, W.-J., and Shin, Y.-B., Top-down Fabrication and Enhanced Active Area Electronic Characteristics of Amorphous Oxide Nanoribbons for Flexible Electronics, *Scientific Reports*, 2017, vol. 7, p. 5728. 9 p.
- Martinez, R.V., Flexible Electronics: Fabrication and Ubiquitous Integration, *Micromachines*, 2018, vol. 9, p. 605.
- Gupta, S., Navaraj, W. T., Lorenzelli, L., and Dahiya, R., Ultra-thin chips for high-performance flexible electronics, *npj Flex Electronics*, 2018, vol. 8, 17 p.
- Li, L., Han, L., Hu, H., and Zhang, R., A review on polymers and their composites for flexible electronics, *Mater. Adv.*, 2023, vol. 4, p. 726.
- Ling, H., Liu, S., Zheng, Z., and Yan, F., Organic Flexible Electronics, *Small Methods*, 2018, vol. 2, p. 1800070. 33 p.

26. Liu, H., Liu, D., Yang, J., Gao, H., and Wu, Y., Flexible Electronics Based on Organic Semiconductors: from Patterned Assembly to Integrated Applications, *Small*, 2023, vol. 19, p. 2206938. 27 p.
27. Patent US2016/0002103 A1. Chemically Toughened Flexible Ultrathin Glass. Inventor: Xi Wang, Feng He, Jose Zimmer. Pub. No.: US2016/0002103 A1. Pub. Date: Jan. 7, 2016. 2016-01-07. Publ. US20160002103A1. CO3C5/00 (2006.01).
28. Langgemach, W., Baumann, A., Ehrhardt, M., Preußner, T., and Rädelin, E., The strength of uncoated and coated ultra-thin flexible glass under cyclic, *AIMS Mater. Sci.*, 2024, vol. 11, no. 2, p. 343.
29. Garner, S., Glaesemann, S., and Li, X., Ultra-slim flexible glass for roll-to-roll electronic device fabrication, *Appl. Phys. A*, 2014, August. DOI: 10.1007/s00339-014-8468-2
30. Yan, J., Zhou, T., Masuda, J., and Kuriyagawa, T., Modeling high-temperature glass molding process by coupling heat transfer and viscous deformation analysis, *Precision Engineering*, 2009, vol. 33, p. 150.
31. Tveryanovich, Y.S., Fazletdinov, T.R., Tverjanovich, A.S., Fadin, Y.A., and Nikolskii, A.B., Features of Chemical Interactions in Silver Chalcogenides Responsible for Their High Plasticity, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2020, vol. 90, no. 11, p. 2203.
32. Tveryanovich, Yu.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., and 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, vol. 34, no. 6, p. 2743.
33. Tveryanovich, Yu.S., Fazletdinov, T.R., and Tomaev, V.V., *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol. 59, no. 8, p. 567.
34. Borisova, Z., Glassy Semiconductors, Springer US, 1981, 506 p.
35. Tveryanovich, Yu.S., Some ideas in chemistry and physics of chalcogenide glass, p. 147–157 // *International year of glass in Russia*. Scientific conference proceedings, 2022. ISBN: AIIR. 190 c. ISBN 978-5-906224-14-9
36. Yang, D., Shi, X.-L., Li, M., Nisar, M., Mansoor, A., Chen, S., Chen, Y., Li, F., Ma, H., Liang, G.X., Zhang, X., Liu, W., Fan, P., Zheng, Z., and Chen, Z.-G., Flexible power generators by  $\text{Ag}_2\text{Se}$  thin films with record-high thermoelectric performance, *Nature Commun.*, 2024, vol. 1, no. 5, p. 923. 11 p.
37. Yang, Q., Yang, S., Qiu, P., Peng, L., Wei, T.-R., Zhang, Z., Shi, X., and Chen, L., Flexible thermoelectrics based on ductile semiconductors, *Science*, 2022, vol. 377, no. 8, p. 854.
38. Evarestov, R.A, Panin, A.I, and Tverjanovich, Y.S., Argentophilic interactions in argentum chalcogenides: First principles calculations and topological analysis of electron density, *J. Comput. Chem.*, 2021, vol. 42, no. 4, p. 242.
39. Vassilev, V.S., Boycheva, S.V., and Ivanova, Z.G., Glass formation and physicochemical properties of the  $\text{GeSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{Ag}_2\text{Se}(\text{ZnSe})$  systems, *J. Mater. Sci. Letters*, 1998, vol. 17, p. 2007.
40. Olekseyuk, I.D., Kogut, Yu.M., Parasyuk, O.V., Piskach, L.V., Gorgut, G.P., Kus'ko, O.P., Pekhnyo, V.I., and Volkov, S.V., Glass-formation in the  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Zn}(\text{Cd}, \text{Hg})\text{Se}-\text{GeSe}_2$  systems, *Chem. Met. Alloys*, 2009, vol. 2, p. 146.
41. Milman, Y. V., Galanov, B. A., and Chugunova, S.I., Plasticity characteristic obtained through hardness measurement, *Acta Metallurgica et Materialia*, 1993, vol. 41, no. 9, p. 2523.
42. Tveryanovich, Y.S., Fokina, S.V., Borisov, E.N., and Tomaev, V.V., Preparation of films of vitreous solid electrolyte  $(\text{GeSe}_2)_{30}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{30}(\text{AgI})_{40}$  using laser ablation method, *Glass Phys. Chem.*, 2015, vol. 41, p. 440.
43. Tomaev, V.V., Tveryanovich, Yu.S., Balmakov, M.D., Zvereva, I.A., and Missyul, A.B., Ionic Conductivity of Ionic Conductivity of  $(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{AgHal})_x$  ( $\text{Hal} = \text{I}, \text{Br}$ ) Nanocomposites Glass Physics and Chemistry, *Glass Phys. Chem.*, 2010, vol. 36, no. 4, p. 455.
44. Kitaigorodskii, A. I., Glass structure and methods of its investigation by means of X-ray structural analysis, *UFN*, 1938, vol. 19, no. 2, p. 201.
45. <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/>
46. Briggs, D., *Surface analysis by the methods of Ohm and X-ray photoelectronic spectroscopy*. M.: Mir, 1984, 140 p.
47. Astafiev, E. A. and Shkerin, S. H., Instruments for impedance measurement: the relationship of price-quality-functionality, *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*, 2008, vol. 58, p. 150.
48. Olivier, M., Tchahame, J. C., Němec, P., Chauvet, M., Besse, V., Cassagne, C., Boudebs, G., Renverze, G., Boidin, R., Baudet, E., and Nazabal, V., Structure, Nonlinear Properties, and Photosensitivity of  $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$  Glasses, *Opt. Mater. Express*, 2014, vol. 4, p. 525.
49. Tveryanovich, Yu.S., Aleksandrov, V.V., Murin, I.V., and Nedoshovenko, E.G., Glass-forming ability and cationic transport in gallium containing chalcogenide glasses, *J. Non-Cryst. Sol.*, 1999, vol. 256–257, p. 237.
50. Bychkov, E.A., Tveryanovich, Yu.S., and Vlasov, Yu.G., Ion Conductivity and Sensors. In *Semiconductors and Semimetals*, 2004, V. 80, “Semiconducting Chalcogenide Glasses III”, p. 103–168.