

03,07

Влияние низких температур и давления на свойства твердых растворов Ag_2S — Ag_2Se

© В.А. Сидоров¹, Ю.С. Тверьянович², М.В. Лихолетова², А.С. Тверьянович^{2,¶}, В.В. Бражкин¹

¹ Институт физики высоких давлений РАН,
Троицк, Россия

² Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: andr.tver@yahoo.com

Поступила в Редакцию 22 июля 2026 г.

В окончательной редакции 19 августа 2026 г.

Принята к публикации 19 августа 2026 г.

С помощью исследования сопротивления сплавов системы $(1-x)\text{Ag}_2\text{S}$ — $x\text{Ag}_2\text{Se}$, где $0.40 \leq x \leq 0.55$, при пониженных температурах и повышенном давлении с привлечением рентгеновской дифракции и магнитной восприимчивости, показано, что при понижении температуры и/или повышении давления сплавы претерпевают полиморфный переход из моноклинной структуры в орторомбическую. При этом резко падает удельное сопротивление, достигая значений характерных для металлического состояния. Определены значения температур и давлений необходимых для фазового перехода. Учитывая перспективность данных материалов в качестве термоэлектриков, измерен коэффициент Зеебека до и после фазового перехода.

Ключевые слова: халькогениды серебра, термоэлектрики, фазовый переход, высокое давление.

DOI: 10.61011/FTT.2026.09.63907.10420

1. Введение

Халькогениды серебра последнее время привлекают пристальное внимание исследователей, благодаря своим уникальным свойствам. Эти соединения образуют между собой обширные области твердых растворов [1–3]. Халькогениды серебра и образуемые ими твердые растворы обладают аномально высокой пластичностью для неорганических кристаллических полупроводников [4]. Это свойство обусловлено прежде всего тем, что в халькогенидах серебра, помимо направленных и короткодействующих ковалентных связей серебро–халькоген, образуются ненаправленные металлофильные взаимодействия [5]. Существенное возрастание пластичности при сохранении высоких значений температуры стеклования наблюдается и в халькогенидных стеклах при введении в их состав халькогенидов серебра [6]. Этот факт подтверждает то, что причиной феномена пластичности являются особенности химического взаимодействия в халькогенидах серебра, а не специфика их кристаллического строения.

Ряд авторов [7–9] относит халькогениды серебра к топологическим изоляторам, что предполагает у них наличие уникальных электрофизических свойств.

Особый интерес вызывают термоэлектрические свойства. Причиной является не только то, что эти материалы могут быть получены в виде гибкой проволоки и фольги толщиной до десятков микрон [10]. Халькогениды серебра из-за их низкой теплопроводности ряд исследователей относит к так называемым фононным стеклам [11]. Кроме того, благодаря полупроводнико-

вым свойствам они обладают высоким коэффициентом термоэдс [12,13]. А их термоэлектрическая добротность достигает весьма значительных величин [14]. Эти материалы отличаются также сильным магнеторезистивным эффектом [15].

Для любых термоэлектрических материалов необходимо знать рабочий интервал температур. При повышении температуры моноклинная структура Ag_2S (при 453 K) и орторомбическая структура Ag_2Se (при 423 K) переходят в объемно-центрированную кубическую модификацию. Последняя имеет важную особенность. Число эквивалентных кристаллографических позиций для катионов в разы превосходит их концентрацию [16]. Формируется так называемая расплавленная катионная подрешетка, обеспечивающая супер-ионную проводимость по серебру. Обратной стороной этой особенности является поляризация материала в постоянном электрическом поле, ограничивающая возможность его использования в термоэлектрических устройствах. При температуре выше 866 K объемно-центрированная кубическая модификация Ag_2S переходит в гранецентрированную кубическую модификацию.

Кроме фазового перехода в Ag_2S и Ag_2Se при повышенных температурах, в их твердых растворах наблюдается фазовый переход при низких температурах. Так, на существование фазового перехода при температурах ниже комнатной (назовем его γ -переход) в Ag_4SSe в металлическое состояние указано в [17]. Вместе с тем в работе [18] никаких термических эффектов в этой области температур не обнаружено. Однако авторы [19] подтверждают существование фазового перехода пер-

вого рода при температурах ниже комнатной. Этот фазовый переход сопровождается увеличением электропроводности. Но металлическая проводимость не достигается, т.к. удельное сопротивление падает только на один порядок. При этом, согласно их данным, сплав при 200 К имеет орторомбическую решетку. Интересно, что в связи с фазовым переходом от акантита к науманниту авторы сочли нужным упомянуть то, что в работе [20] наблюдался структурно-фазовый переход от акантита к науманниту для Ag_2S при давлении 5.4 GPa при комнатной температуре. При нормальном давлении фаза акантита сохраняется при охлаждении, по крайней мере, до 5 К [21]. В более поздней работе [22] рассмотрены различные варианты возможных низкотемпературных фаз Ag_2S . При этом отмечается, что все низкотемпературные фазы являются полупроводниковыми.

Таким образом, твердые растворы $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{Se}$, с одной стороны, представляют практический интерес как основа для разработки перспективных термоэлектрических материалов; с другой стороны, они обладают такими уникальными физико-химическими свойствами, как суперионная проводимость, пластичность, совмещение ковалентных и металлофильных связей, являются фоновыми стеклами, находятся в пограничной области между полупроводниками и металлами. И, наконец, обширная область твердых растворов является удобным объектом для изучения влияния химического состава на свойства материалов в пределах одной кристаллической структуры. Перечисленные факторы и послужили причиной проведения расширенного изучения γ -перехода в этих твердых растворах под действием низких температур или давления с целью оценки возможности создания термоэлектрических материалов на их основе.

2. Методика эксперимента

2.1. Синтез образцов

Образцы составов $\text{Ag}_2\text{Se}_x\text{S}_{1-x}$ ($x = 0.40, 0.45, 0.50, 0.55$) синтезировали из элементов полупроводниковой чистоты в вакуумированных до 10^{-4} mm Hg кварцевых ампулах. Вакуумированные и запаянные кварцевые ампулы с заданными навесками исходных реактивов помещали в синтезную печь с функцией качания для повышения скорости диффузионных процессов в расплавленном состоянии. Температуру в печи медленно повышали от комнатной до 773 К. При этой температуре образцы выдерживали в течение 3 h. Далее температуру повышали до 973 К, выдерживали 2 h, затем температуру повышали до 1173 К, выдерживали 3 h. После чего печь выключали и образцы охлаждались с печью.

2.2. Методика измерения сопротивления при пониженных температурах и повышенном давлении

Контакты формировали за счет микроподварки к образцу Pt-проволоки диаметром $15 \mu\text{m}$. Для этого образец размещался на медной пластине, и к нему с помощью миниатюрного медного электрода прижималась платиновая проволочка диаметром $15 \mu\text{m}$. Между медной пластиной и медным электродом пропускаться короткий импульс тока от специального устройства. Происходило локальное плавление образца в области контакта с платиновой проволочкой. В результате образовывался надёжный низкоомный контакт.

Поверхности образца на пути импульса тока предварительно очищались от окисной плёнки.

Эксперименты под давлением проводили с помощью автономной камеры „тороид“ [23]. Давление создавалось при комнатной температуре, фиксировалось, и камера медленно охлаждалась в криостате с постоянной скоростью 1 K/min, а затем нагревалась с той же скоростью. При измерениях без давления скорость изменения температуры составляла 2–3 K/min, т.к. тепловая инерция измерительной сборки без камеры высокого давления гораздо меньше. Тестировали два варианта: гидростатический режим, при котором образец и манганиновый датчик давления находились в тефлоновой капсуле, заполненной жидкостью, и квазигидростатический режим, при котором образец окружали затвердевшая эпоксидная смола и тефлон. В этом случае давление оценивалось по нагрузке на камеру, исходя из предварительной калибровки камеры, а контакты были прижимными. Существенной разницы в поведении сопротивления в гидростатическом и квазигидростатическом режимах не было обнаружено. Данные, приведенные в статье, соответствуют гидростатическому режиму.

2.3. Методика измерения коэффициента Зеебека

Небольшой нагреватель в камере давления создавал градиент температуры 2–4 К вдоль оси образца, и этот градиент измерялся медь-константановыми термопарами. Разность потенциалов снималась с токоведущих платиновых электродов.

2.4. Методика рентгено-дифракционных измерений

Измерения рентгеновской дифракции в зависимости от температуры проводились с использованием высокоразрешающего дифрактометра Rigaku Ultima IV, оснащенного низкотемпературной камерой Rigaku ($93 < T < 573$ К). Измерения проводили на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Образец помещали в платиновый держатель, температуру которого со скоростью 1 K/min понижали от комнатной температуры до 180 К, после чего повышали от 180 К до комнатной температуры.

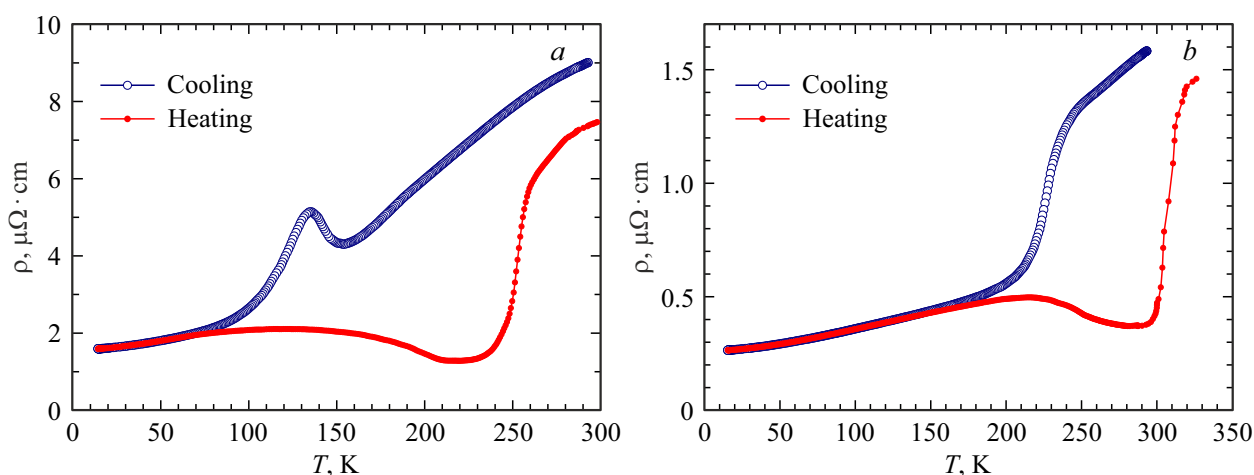


Рис. 1. Зависимости удельного сопротивления ρ от температуры при атмосферном давлении для сплавов а) $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ и б) $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.55}\text{S}_{0.45}$, в режиме охлаждения и последующего нагрева.

2.5. Методика измерения магнитной восприимчивости

Исследования магнитных свойств проводились на вибрационном СКВИД-магнитометре MPMS 3 (Quantum Design Inc.). Температурные зависимости статической (DC) намагниченности были измерены в диапазоне температур 1.8–400 K во внешних магнитных полях 100 и 5000 Oe. Измерения выполнялись в режиме нагрева в магнитном поле после охлаждения образца в нулевом поле до 1.8 K (zero-field cooling, ZFC), а затем в режиме охлаждения в том же магнитном поле (field-cooling, FC). Также были получены зависимости DC-намагниченности от поля при температурах 1.8 и 250 K в диапазоне приложенных полей от -70 до 70 kOe.

3. Экспериментальные данные

Измерения удельного сопротивления синтезированных сплавов проводились как при изменении давления от атмосферного до 4.7 GPa, так и при изменении температуры при постоянстве давления в интервале 80–273 K. Причем измерения проводились как при увеличении, так и при уменьшении температуры и давления, для выявления параметров гистерезиса.

Для примера на рис. 1 приведены зависимости сопротивления от температуры при атмосферном давлении для сплавов при $x = 0.40$ и 0.55 .

При понижении температуры до определенного значения, зависящего от состава, происходит резкое падение сопротивления образца. При последующем нагреве этого образца происходит обратный переход, но со сдвигом по температуре в пределах 100 K наблюдается гистерезис. Температура перехода (T_i), определяемая из условия $\frac{d\rho}{dT}/T_i = \max$, изменяется при изменении состава образца. При охлаждении в начале перехода наблюдается локальное увеличение сопротивления, а при последу-

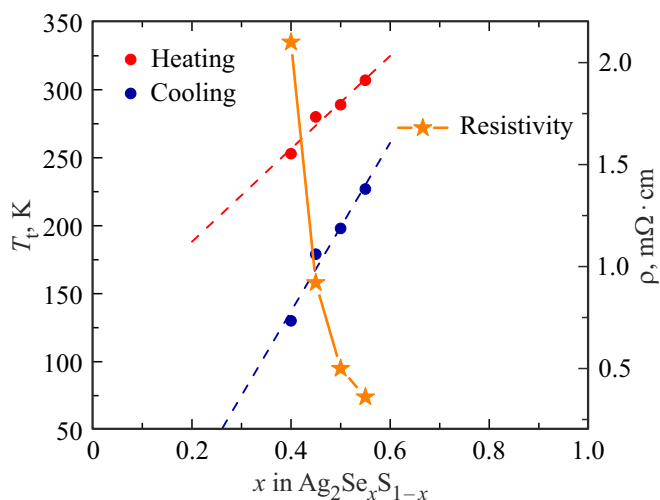


Рис. 2. Левая ось — концентрационная зависимость T_i в режиме охлаждения и последующего нагрева. Правая ось — зависимость удельного сопротивления ромбоэдрической фазы от состава при $T = 100$ K.

ющем нагреве — локальное понижение сопротивления. На рис. 2 приведены концентрационные зависимости T_i , измеренные в режиме нагрева и охлаждения. При замене серы на селен в дихалькогениде серебра температура перехода линейно смещается к более высоким температурам. На этот же график (правая ось) нанесена зависимость удельного сопротивления ромбоэдрической фазы от состава при $T = 100$ K.

Полученное значение T_i для состава $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ согласуется с данными работы [19].

Повышение давления при постоянной температуре также приводит к переходу сплавов в низкоомное состояние. На рис. 3 показаны зависимости сопротивления от давления при комнатной температуре для сплавов составов с $x = 0.40$ и 0.45 .

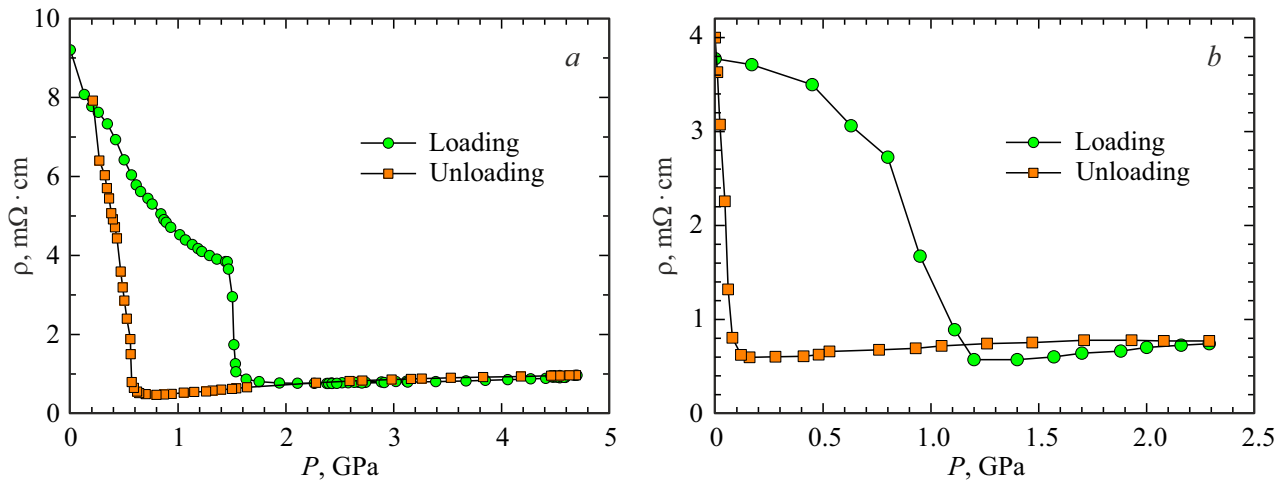


Рис. 3. Зависимости удельного сопротивления от давления при комнатной температуре для сплавов а) $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ и б) $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.45}\text{S}_{0.55}$.

Как и в случае температурного воздействия, процесс перехода в низкоомное состояние под действием давления характеризуется гистерезисом по давлению, величина которого практически не зависит от x и составляет примерно 1 GPa.

Воздействие пониженной температуры и повышенного давления переводят сплавы, согласно удельному сопротивлению, практически в эквивалентные состояния, как видно из данных, представленных на рис. 4, для сплава составом $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.45}\text{S}_{0.55}$.

Термоэдс при переходе в низкоомное состояние снижается примерно на 30 % (рис. 5). В области же низкоомного состояния термоэдс практически линейно увеличивается при повышении давления (рис. 5).

При понижении температуры, начиная примерно с 215 K, на дифрактограммах сплава состава $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.45}\text{S}_{0.55}$ наблюдаются закономерные изменения, свидетельствующие

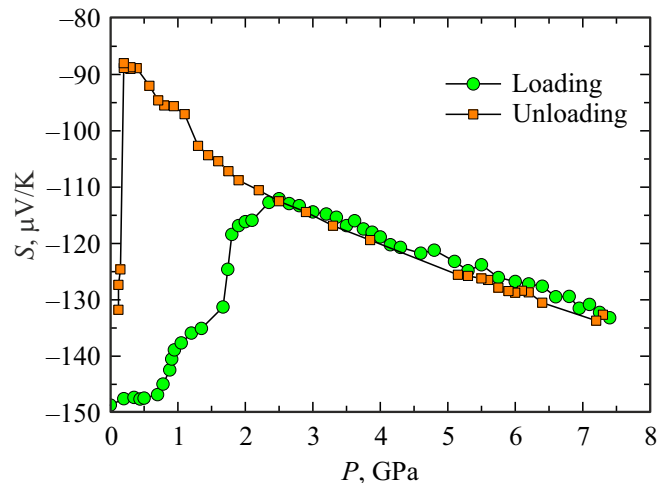


Рис. 5. Зависимость коэффициента Зеебека от давления для сплава состава $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.45}\text{S}_{0.55}$ при комнатной температуре в режиме повышения давления и последующего снижения давления.

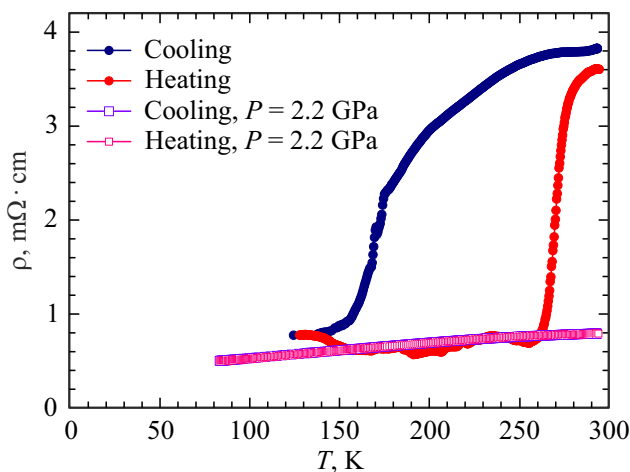


Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления от температуры для сплава $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.45}\text{S}_{0.55}$ при атмосферном давлении и давлении выше необходимого для перехода в низкоомное состояние.

щие об изменении структуры (рис. 6, а, дифрактограммы нормализованы к интенсивности наиболее интенсивного пика в области 36.9°). Появляются, например, пики в области 31.4 и 35.4° , плечо в области 37.7° . Появление пиков в области 35.3 и 37.4° отмечалось и в работе [17] при охлаждении сплава до низких температур и связывалось с появлением новой низкотемпературной фазы. При последующем нагреве обратные изменения сдвинуты в область более высоких температур (рис. 6, б). Изменения начинаются с 260 K, и дифрактограмма выходит на вид, характерный для агвиларита только выше комнатной температуры.

На температурной зависимости магнитной восприимчивости (χ) $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ в процессе охлаждения и по-

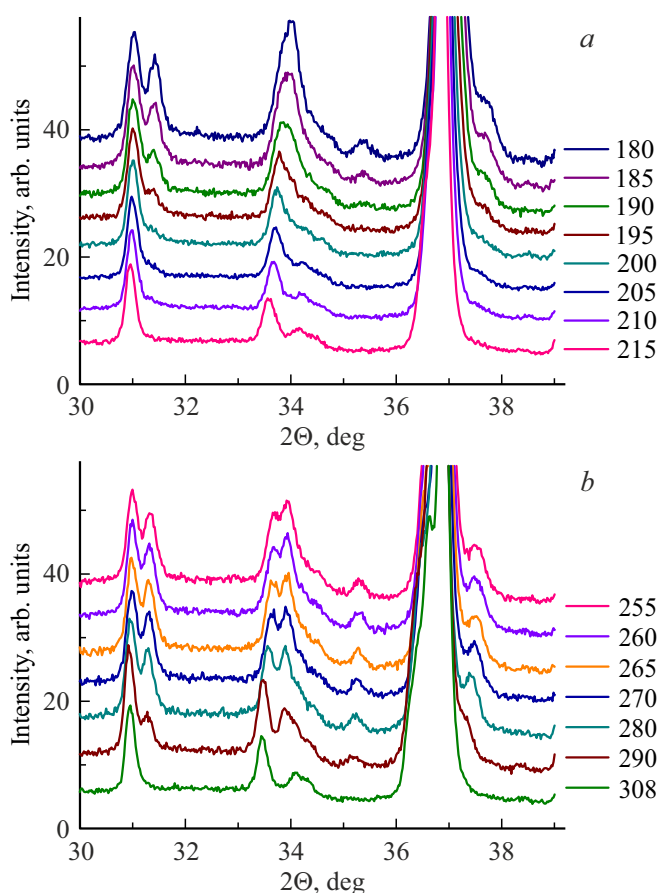


Рис. 6. Дифрактограммы сплава состава $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.45}\text{S}_{0.55}$ при а) охлаждении, б) последующем нагреве. Температуры в градусах Кельвина указаны на графиках.

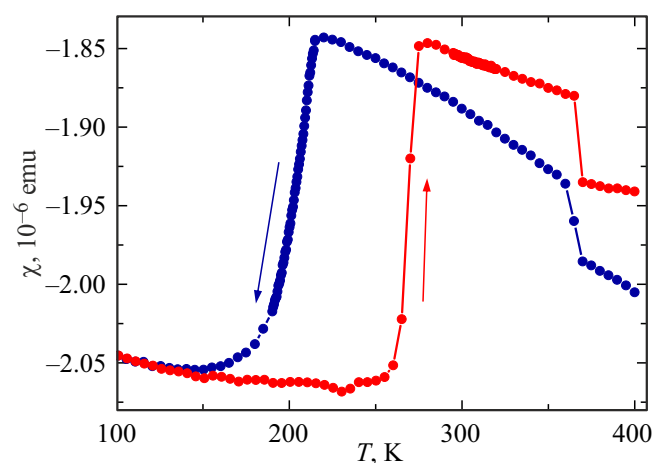


Рис. 7. Температурная зависимость магнитной восприимчивости сплава $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ в процессе охлаждения и нагрева.

следующего нагрева также наблюдаются скачкообразные изменения (рис. 7).

В процессе охлаждения и в процессе нагрева наблюдается скачок восприимчивости $0.053 \cdot 10^{-6}$ ед при 367 К. Более существенное изменение χ

($0.22 \cdot 10^{-6}$ ед) происходит в области температур 200–270 К. При этом наблюдается гистерезис, который присутствует и на температурных зависимостях других свойств. При охлаждении переход наблюдается при 203 К, при нагревании — при 268 К (приведены температуры середины переходных участков).

4. Обсуждение экспериментальных данных

Согласно литературным данным [24] (рис. 8) при температурах от комнатной до 350–453 К (в зависимости от состава) сплавы $\text{Ag}_2\text{Se}_x\text{S}_{1-x}$ при $x < 0.65$ образуют твердые растворы на основе моноклинной структуры, присущей чистому Ag_2S (минерал акантит, пространственная группа P21/c).

Эти сплавы формируют минерал агвиларит (пространственная группа P21/n), который изоструктурен акантиту. В области же высокого содержания Ag_2Se образуются твердые растворы уже на основе орторомбической структуры Ag_2Se — минерал науманнит (пространственная группа $P2_12_12_1$). При повышении температуры оба ряда твердых растворов переходят в неограниченные твердые растворы с кубической базоцентрированной решеткой (пространственная группа Im3m). Однако относительно недавно было обнаружено, что сплав, содержащий эквимолярное соотношение компонентов, при понижении температуры ниже 260 К претерпевает превращение, при котором происходит резкое падение сопротивления [17,19,25]. При этом структура из моноклинной трансформируется в орторомбическую структуру Ag_2Se . Кроме того, ранее было показано, что Ag_2S при комнатной температуре при давлении более 5.4 ГПа переходит из стабильной моноклинной структуры в орторомбическую, присущую Ag_2Se [20].

Таким образом, наблюдаемое в настоящей работе падение удельного сопротивления при понижении температуры или повышении давления следует отнести к

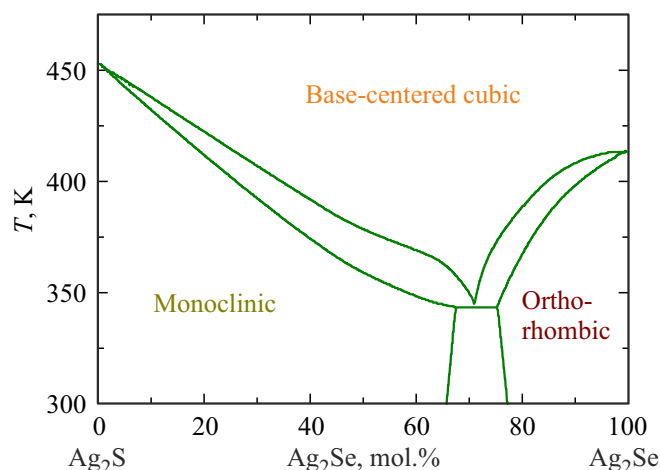


Рис. 8. Диаграмма состояния системы $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{Se}$ [24].

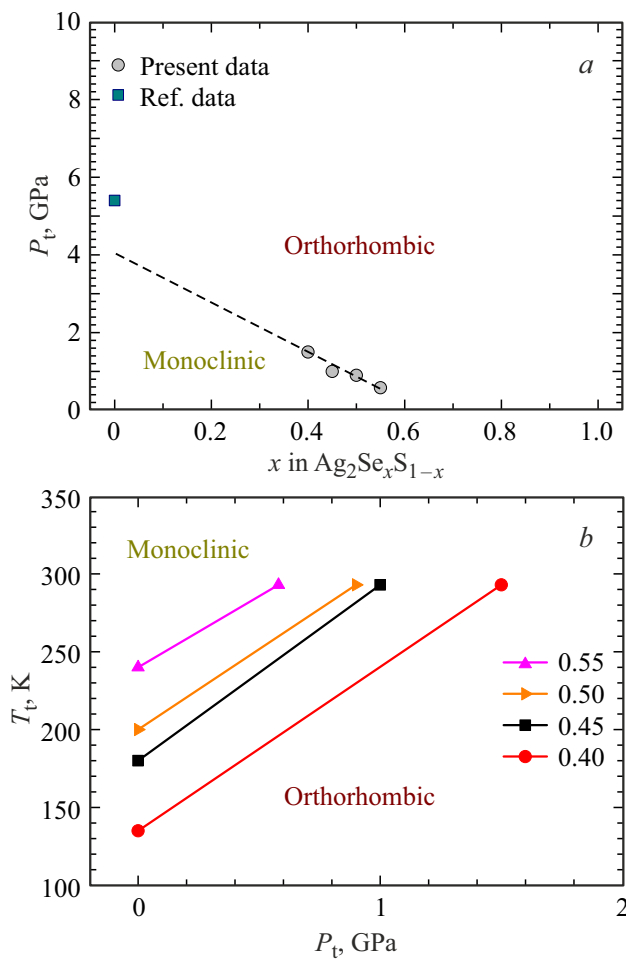


Рис. 9. а) Концентрационная зависимость давления, необходимого для перехода структуры сплавов $\text{Ag}_2\text{Se}_x\text{S}_{1-x}$ из моноклинной в орторомбическую при комнатной температуре. б) Диаграмма: температура перехода — давление перехода из моноклинной структуры в орторомбическую для сплавов $\text{Ag}_2\text{Se}_x\text{S}_{1-x}$. Значения x указаны на вставке.

фазовому переходу первого рода, заключающемуся в превращении структуры, характеризующейся моноклинной сингонией, в орторомбическую.

Снижение коэффициента Зеебека (S) при данном фазовом переходе согласуется с соответствующим увеличением электропроводности до значений, характерных для металлов. Согласно теории Мотта, для перехода полупроводник–металл граница между этими двумя состояниями лежит при $\rho = 2\text{--}3.3 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ [26]. На это же указывает и характерное для металлов положительное значение $\delta\rho/\delta T$. Для металлов значение термоэдс существенно меньше, чем для полупроводников [27].

Если экстраполировать полученную концентрационную зависимость температуры данного фазового перехода, которая в пределах исследованных составов может аппроксимироваться линейной зависимостью, до $x = 0$ (рис. 2), то получим, что структура Ag_2S при атмосферном давлении не перейдет из моноклинной в

орторомбическую, что подтверждается экспериментом по измерению теплоемкости Ag_2S [21]. Согласно же модельным расчетам [22], низкотемпературная фаза, скорее всего, обладает структурой, относящейся к триклинной сингонии (пространственная группа $P1$).

Аналогичная линейная экстраполяция зависимости давлений перехода (P_t) от состава при комнатной температуре (рис. 9, а) выводит на значение для Ag_2S , согласующееся с литературными данными, 5.4 GPa [20]. Полученные данные также позволяют построить диаграмму „температура перехода из моноклинной структуры в орторомбическую — давление перехода“ (рис. 9, б).

Значение T_t , полученное из температурных измерений удельного сопротивления, как и величина гистерезиса согласуются с данными рентгенофазового анализа. Так, если в качестве индикатора перехода выбрать отношение интенсивности рефлексов при 30.9 и 31.3° (см. рис. 6), т.е. $\frac{I_{31.3}}{I_{31.3} + I_{30.9}}$, то наблюдается зависимость, подобная зависимости удельного сопротивления от температуры (рис. 10).

Наблюдаемый на рис. 7 скачок магнитной восприимчивости в области 367 K, по-видимому, связан с переходом из моноклинной модификации в кубическую. Увеличение диамагнетизма при переходе к кубической модификации связано с более высокой степенью симметрии кристаллической решетки. Так как парамагнетизм Ван Флека обусловлен анизотропией атомных электронных облаков, то увеличение симметрии решетки ведет к его снижению.

Что касается скачка при 203 K (при охлаждении) и обратного эффекта при 268 K (при нагревании), то предположим, что рост диамагнетизма в этом случае обусловлен переходом к металлической проводимости и формированием вырожденного электронного газа с относительной эффективной массой свободных электронов $m^* = m^\# / m_e < 0.577$, где $m^\#$ — эффективная масса

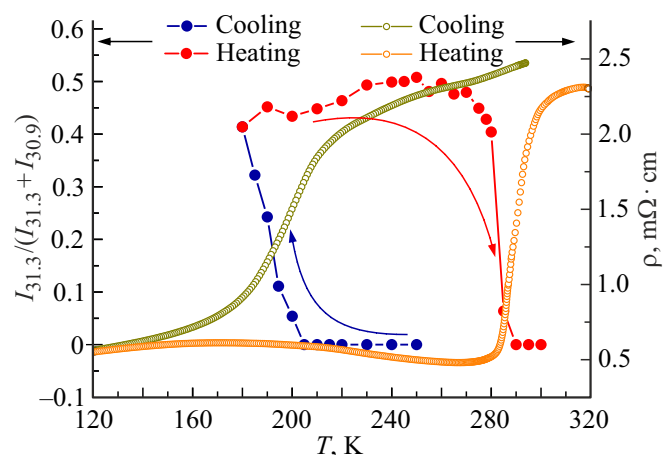


Рис. 10. Зависимость „степени перехода“ между моноклинной и орторомбической модификациями $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ согласно данным рентгеновской дифракции, и зависимость удельного сопротивления от температуры для этого же сплава.

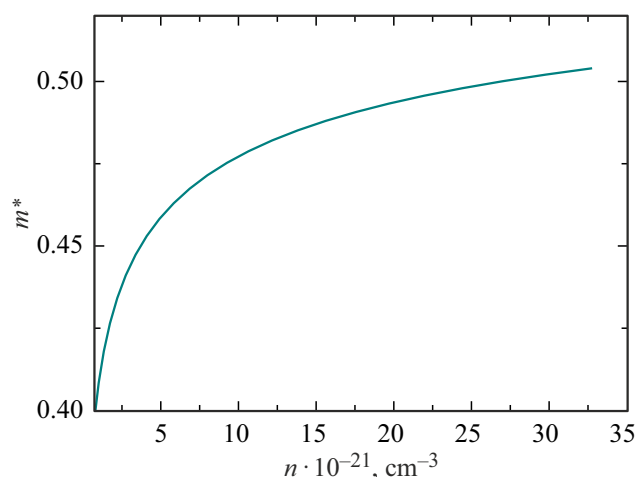


Рис. 11. Соотношение между относительной эффективной массой электрона и концентрацией свободных электронов вырожденного электронного газа, возникающего при перестройке структуры $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ из моноклинной решетки в орторомбическую.

электрона, m_e — масса покоя электрона. Магнетизм вырожденного электронного газа описывается уравнением Паули:

$$\chi = \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{1}{m^*} \right)^2 \right] 4 \cdot \sqrt[3]{3\pi^2 n} \cdot \frac{\mu_B^2 m_e}{h^2},$$

где n — концентрация свободных электронов, μ_B — магнетон Бора, h — постоянная Планка. Воспользовавшись этим уравнением, можно установить соотношение между m^* и n , обеспечивающее магнитную восприимчивость свободных электронов, равную $-0.22 \cdot 10^{-6}$ едм, приводящую к скачку значения магнитной восприимчивости при перестройке структуры из моноклинной решетки в орторомбическую (см. рис. 7). Полученная зависимость приведена на рис. 11.

5. Заключение

Показано, что сплавы системы $\text{Ag}_2\text{Se}_x\text{S}_{1-x}$ при $x < 0.65$, которые при комнатной температуре обладают моноклинной структурой минерала агиларит, соответствующей структуре Ag_2S (минерал акантит), при понижении температуры или повышении давления переходят в фазу, отличающуюся низким сопротивлением (характерным для металлов) и орторомбической структурой, присущей Ag_2Se при комнатной температуре. Переход характеризуется значительным гистерезисом.

Полученные данные позволяют оценить как температуру фазового перехода при атмосферном давлении, так и давление, необходимое для перехода при комнатной температуре для всех промежуточных составов вплоть до чистого Ag_2S .

Получены значения удельного сопротивления данной фазы, а также коэффициента Зеебека и магнитной восприимчивости. Учитывая, что данной фазе присуща не только высокая электропроводность, но и высокая пластичность, полученные результаты позволяют оптимизировать состав для создания адаптивного термоэлектрика на основе сплавов системы $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{Se}$, принимая во внимание влияние внешних условий.

Благодарности

Часть измерений выполнена в ресурсных центрах СПбГУ: Рентгенодифракционные методы исследования; Физические методы исследования поверхности; Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники; Междисциплинарный ресурсный центр по направлению „Нанотехнологии“; Оптические и лазерные методы исследования.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (РНФ), грант № 25-23-00812.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов

Список литературы

- [1] N.E. Pingitore, B.F. Ponce, M.P. Eastman, F. Moreno, C. Podpora. *J. Mater. Res.* **7**, 8, 2219 (1992). <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.2219>
- [2] G.A. Pal'yanova, K.V. Chudnenko, T.V. Zhuravkova. *Thermochimica Acta* **575**, 90 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.10.018>
- [3] N.E. Pingitore, B.F. Ponce, L. Estrada, M.P. Eastman, H.L. Yuan, L.C. Porter, G. Estrada. *J. Mater. Res.* **8**, 12, 3126 (1993). <https://doi.org/10.1557/JMR.1993.3126>
- [4] Ю.С. Тверьянович, Т.Р. Фазлетдинов, А.С. Тверьянович, Ю.А. Фадин, А.Б. Никольский. *Журнал общей химии* **90**, 11, 1798 (2020). [Yu.S. Tveryanovich, T.R. Fazletdinov, A.S. Tverjanovich, Yu.A. Fadin, A.B. Nikolskii. *Russ. J. Gen. Chem.* **90**, 11, 2203 (2020). <https://doi.org/10.1134/S1070363220110304>]
- [5] Y.S. Tveryanovich, T.R. Fazletdinov, A.S. Tverjanovich, D.V. Pankin, E.V. Smirnov, O.V. Tolochko, M.S. Panov, M.F. Churbanov, I.V. Skripachev, M.M. Shevelko. *Chem. Mater.* **34**, 6, 2743 (2022). <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c04312>
- [6] Ю.С. Тверьянович, Т.Р. Фазлетдинов, В.В. Томаев. *Электрохимия* **59**, 8, 442 (2023). [Y.S. Tveryanovich, T.R. Fazletdinov, V.V. Tomaev. *Russ. J. Electrochem.* **59**, 8, 567 (2023). <https://doi.org/10.1134/S1023193523080086>]
- [7] Y. Zhang, Ya. Li, Y. Ma, Yu. Li, G. Li, X. Shao, H. Wang, T. Cui, X. Wang, P. Zhu. *Sci. Rep.* **5**, 1, 14681 (2015). <https://doi.org/10.1038/srep14681>
- [8] W. Zhang, R. Yu, W. Feng, Yu. Yao, H. Weng, X. Dai, Zh. Fang. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 15, 156808 (2011). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.156808>

- [9] A. Sulaev, P. Ren, B. Xia, Q.H. Lin, T. Yu, C. Qiu, S.-Y. Zhang, M.-Y. Han, Zh.P. Li, W.G. Zhu, Q. Wu, Y.P. Feng, L. Shen, S.-Q. Shen, L. Wang. *AIP Adv.* **3**, 3, 032123 (2013).
<https://doi.org/10.1063/1.4795735>
- [10] Ю.С. Тверьянович, Е.В. Смирнов, А.С. Тверьянович, О.В. Глумов, О.В. Толочко, И.А. Касаткин, В.В. Томаев, А.А. Абрамович. *Физика и химия стекла* **50**, 5, 453 (2024). [Y.S. Tveryanovich, E.V. Smirnov, A.S. Tveryanovich, O.V. Glumov, O.V. Tolochko, I.A. Kasatkin, V.V. Tomaev, A.A. Abramovich. *Glass Phys. Chem.* **50**, 5, 496 (2024).
<https://doi.org/10.1134/S1087659624600522>]
- [11] T.-R. Wei, P. Qiu, K. Zhao, X. Shi, L. Chen. *Adv. Mater.* **35**, 1, 2110236 (2023). <https://doi.org/10.1002/adma.202110236>
- [12] Q. Yang, S. Yang, P. Qiu, L. Peng, T.-R. Wei, Z. Zhang, X. Shi, L. Chen. *Sci.* **377**, 6608, 854 (2022).
<https://doi.org/10.1126/science.abq0682>
- [13] M. Zhu, X.-L. Shi, H. Wu, Q. Liu, Z.-G. Chen. *Chem. Eng. J.* **473**, 145236 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145236>
- [14] S.Y. Tee, D. Ponsford, C.L. Lay, X. Wang, X. Wang, D.C.J. Neo, T. Wu, W. Thitsartarn, J.C.C. Yeo, G. Guan, T.-C. Lee, M.-Y. Han. *Adv. Sci.* **9**, 36, 2204624 (2022).
<https://doi.org/10.1002/advs.202204624>
- [15] R. Xu, A. Husmann, T.F. Rosenbaum, M.-L. Saboungi, J.E. Enderby, P.B. Littlewood. *Nature* **390**, 6655, 57 (1997).
<https://doi.org/10.1038/36306>
- [16] K. Honma, K. Iida. *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 5, 1828 (1987).
<https://doi.org/10.1143/jpsj.56.1828>
- [17] V.A. Drebuschak, G.A. Pal'yanova, Yu.V. Seryotkin, T.N. Drebuschak. *J. Alloys Compd.* **622**, 236 (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.10.065>
- [18] V.S. Vassilev, Z.G. Ivanova, B. Pejova. *Bull. Chem. Technol. Macedonia* **24**, 1, 47 (2005). https://www.researchgate.net/publication/266504866_Thermodynamical_thermoelectrical_and_electrical_properties_of_the_narrow-gap_Ag_4_SSe_semiconductor
- [19] S. Matteppanavar, N.H.A. Bui, S. Ramakrishnan, M. Vagadia, A. Thamizhavel, A. Paul, U.V. Waghmare, A. Sch.nleber, S. van Smaalen. *Phys. Rev. Mater.* **2**, 11, 113606 (2018).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.113606>
- [20] D. Santamaria-Peréz, M. Marqués, R. Chuliá-Jordán, J.M. Menendez, O. Gomis, J. Ruiz-Fuertes, J.A. Sans, D. Errandonea, J.M. Recio. *Inorg. Chem.* **51**, 9, 5289 (2012).
<https://doi.org/10.1021/ic300236p>
- [21] F. Grønbold, E.F. Westrum Jr. *J. Chem. Thermodyn.* **18**, 4, 381 (1986). [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(86\)90084-4](https://doi.org/10.1016/0021-9614(86)90084-4)
- [22] S.I. Sadovnikov, M.G. Kostenko, A.I. Gusev, A.V. Lukoyanov. *Nanomater.* **13**, 19, 2638 (2023).
<https://doi.org/10.3390/nano13192638>
- [23] A.E. Petrova, V.A. Sidorov, S.M. Stishov. *Physica B* **359–361**, 1463 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.01.454>
- [24] A. Kitakaze. *Memoirs of the Faculty of Engineering, Yamaguchi university* **66**, 2, 67 (2016).
<https://petit.lib.yamaguchi-u.ac.jp/journals/yunoca000002/v/66/i/2/item/26072>
- [25] J. Liang, J. Liu, P. Qiu, C. Ming, Z. Zhou, Z. Gao, K. Zhao, L. Chen, X. Shi. *Nature Commun.* **14**, 1, 8442 (2023).
<https://doi.org/10.1038/s41467-023-44318-4>
- [26] N.F. Mott. *Rev. Mod. Phys.* **40**, 4, 677 (1968).
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.40.677>
- [27] С.А. Гриднев, Ю.А. Калинин, А.А. Макагонов, А.С. Шуваев. *Альтернативная энергетика и экология* **118**, 01/2, 117 (2013). [S.A. Gridnev, Yu.E. Kalinin, V.A. Makagonov, A.S. Shuvaev. *Int. Sci. J. Alternative Energy & Ecology* **118**, 1-2, 117 (2013). (in Russ.)]

Редактор Е.В. Толстякова