

# АТОМНЫЕ СМЕЩЕНИЯ ПРИ ФАЗОВОМ $\alpha$ - $\beta$ -ПЕРЕХОДЕ В $\text{Ag}_2\text{S}$ И ГЕТЕРОСТРУКТУРЕ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$

С. И. Садовников\*, А. И. Гусев

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук  
620990, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 19 апреля 2019 г.,  
после переработки 7 июля 2019 г.  
Принята к публикации 8 июля 2019 г.

Определены ориентационные соотношения между низкотемпературным моноклинным полупроводниковым акантитом  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  и высокотемпературным объемноцентрированным аргентитом  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ . Показано, что в кубическом аргентите возможные расстояния между атомами серебра слишком малы, для того чтобы позиции металлической подрешетки были заняты атомами Ag с вероятностью, равной единице. С учетом возможного размещения атомов Ag показано, что при превращении «акантит–аргентит» наиболее вероятен перескок иона серебра из узла ( $e$ ) моноклинного акантита в узел ( $j$ ) кубического аргентита. Установлено, что превращение «акантит–аргентит» в гетеронаноструктуре  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$  при приложении внешнего напряжения сопровождается образованием проводящего канала из серебра Ag и аргентита  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ . Отношение токов для включенного и выключенного состояний синтезированной гетеронаноструктуры  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$  составляет примерно 670. Для изученной гетеронаноструктуры  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$  оценена величина энергетического барьера для перескока иона  $\text{Ag}^+$  из атомного узла моноклинного акантита в узел кубического аргентита.

DOI: 10.1134/S0044451019120071

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Среди полупроводниковых сульфидов заметное внимание исследователей привлекает сульфид серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Синтез, структура, свойства, потенциальное и реальное применения сульфида серебра, особенно наноструктурированного, в разных областях от электроники и энергетики до катализа и медицины, описаны в сотнях оригинальных статей, нескольких обзорах и монографиях [1–21].

В отличие от большинства других полупроводниковых сульфидов, имеющих одну или две полиморфные модификации, сульфид серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$  имеет три модификации. Полиморфные модификации  $\text{Ag}_2\text{S}$  существуют в достаточно близких температурных интервалах: низкотемпературная полупроводниковая фаза — акантит  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  с моноклинной структурой — существует при температуре ниже 450 К, объемноцентрированный кубический (ОЦК) суперионный аргентит  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  в равновес-

ных условиях существует в температурном интервале 452–859 К, высокотемпературный гранецентрированный кубический (ГЦК) сульфид  $\gamma$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  стабилен при температуре примерно от 860 К до температуры плавления [22]. Кристаллические структуры моноклинного акантита  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  и ОЦК-аргентита  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  первоначально были определены на минеральных образцах [23–25]. Согласно определению кристаллической структуры на природном монокристалле акантита [24], элементарная ячейка акантита  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  является примитивной моноклинной, принадлежит к пространственной группе  $P2_1/n$  ( $P12_1/n1$ ) и содержит четыре формульные единицы  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Позднее в работе [25] было показано, что моноклинная элементарная ячейка природного минерала акантита  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  принадлежит к пространственной группе  $P2_1/c$  ( $P12_1/c1$ ).

Элементарная ячейка аргентита  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  имеет кубическую (пр. гр. № 229 —  $Im\bar{3}m$  ( $I4/m\bar{3}2/m$ ) ( $O_h^9$ )) структуру и включает две формульные единицы  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Два атома серы S занимают кристаллографические позиции 2( $a$ ) и образуют ОЦК-подрешетку. По высокотемпературным рентгеновским данным [26], в аргентите  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  четыре атома Ag

\* E-mail: sadovnikov@ihim.uran.ru

статистически распределены по 54 позициям 6(*b*) и 48(*j*) с вероятностями заполнения соответственно около 0.097 и 0.0715.

Высокотемпературный сульфид серебра  $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$  имеет кубическую (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) структуру, в которой четыре атома S занимают кристаллографические позиции 4(*a*) и образуют ГЦК-подрешетку, а восемь атомов Ag статистически распределены по позициям 8(*c*), 32(*f*) и 48(*i*) [26]. Модель [26] структуры  $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$  предполагает некоторый дефицит серебра, соответствующий нестехиометрическому сульфиду  $\text{Ag}_{1.7}\text{S}$ .

Кристаллические структуры акантита и аргентита позднее были уточнены на синтезированных искусственных крупно- и нанокристаллических образцах сульфида серебра в работах [27–30]. Согласно [29], нанокристаллический сульфид серебра с размером частиц менее 60 нм является моноклинным, как и крупнокристаллический сульфид [27], но содержит небольшое количество вакансий в подрешетке серебра и имеет нестехиометрический состав  $\text{Ag}_{1.93}\text{S}$ . В равновесных условиях при охлаждении аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  ниже температуры 450 К происходит полиморфный фазовый переход первого рода с образованием полупроводникового моноклинного акантита  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  [28, 30]. Это превращение сопровождается искажением ОЦК-подрешетки атомов S до моноклинной подрешетки. Атомы Ag, статистически размещенные на позициях 6(*b*) и 48(*j*) ОЦК-структуры аргентита [26, 28, 30], концентрируются на позициях моноклинной структуры акантита и заполняют их с вероятностью, близкой к единице.

По данным дифференциального термического и дифференциального термогравиметрического анализа и калориметрических измерений [28, 31–34] фазовое превращение акантита  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  в аргентит происходит при температуре  $T_{trans} \approx 449\text{--}452$  К, энтальпия  $\Delta H_{trans}$  превращения из фазы  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  в фазу  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  равна примерно  $4.0 \pm 0.5$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

Несмотря на первый род фазового перехода акантит  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ –аргентит  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ , до сих пор не удалось получить двухфазные образцы сульфида серебра, содержащие акантит и аргентит. Двухфазную область не удалось зафиксировать дифракционными методами, хотя в работе [28] с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) при нагреве электронным пучком частиц акантита на их поверхности наблюдался непосредственный рост аргентита в форме пирамидальных частиц. Образование частиц такой формы косвенно указывает на то, что рост аргентита происходил в направлении [111], перпендикулярном атомной плоскости (111) <sub>$Fm\bar{3}m$</sub>  аргентита.

Поскольку ориентация частиц исходного акантита была не известна, по результатам работы [28] о взаимной кристаллографической ориентации акантита и аргентита на их межфазной границе ничего сказать нельзя.

Согласно [25, 35], структура акантита  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  является результатом искажения ОЦК-подрешетки атомов серы S в структуре аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ . Действительно, элементарная ячейка моноклинного (пр. гр.  $P2_1/c$ ) акантита  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ , предложенная в работе [25], имеет оси, которые можно представить как комбинации осей  $\mathbf{a}_{bcc}$ ,  $\mathbf{b}_{bcc}$  и  $\mathbf{c}_{bcc}$  элементарной ячейки ОЦК-аргентита:  $\mathbf{a}_{P2_1/c} \approx (\mathbf{a}_{bcc} + \mathbf{b}_{bcc} - \mathbf{c}_{bcc})/2$ ,  $\mathbf{b}_{P2_1/c} \approx (\mathbf{a}_{bcc} - \mathbf{b}_{bcc})$  и  $\mathbf{c}_{P2_1/c} \approx 2\mathbf{c}_{bcc}$ .

В работах [9–12, 30, 36] показано, что приложение внешнего электрического напряжения к гетеронаноструктуре  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$  приводит к обратимому превращению акантит–аргентит. Ориентационные соотношения на межфазной границе акантита и аргентита играют важную роль при их взаимном превращении, однако эти соотношения не изучены.

В настоящей работе методами высокотемпературной рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения проведено наблюдение *in situ* фазового перехода акантит  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ –аргентит  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  в сульфиде серебра и путем сопоставления и анализа кристаллических структур акантита и аргентита определены ориентационные соотношения между этими фазами. Для превращения акантит–аргентит определено наиболее вероятное направление перескока иона серебра из узла моноклинной решетки на узел кубической решетки. В гетеронаноструктуре  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$  оценена величина энергетического барьера для перескока иона  $\text{Ag}^+$  из атомного узла моноклинного акантита в узел кубического аргентита.

## 2. ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Структуры акантита и аргентита и ориентационные соотношения между этими фазами определялись на крупно- и нанокристаллических порошках сульфида серебра со средним размером частиц примерно 850 и 50 нм соответственно. Методики синтеза порошков сульфида серебра описаны ранее [20, 27, 29, 37]. Гетеронаноструктуры  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$  получены по методике, описанной в патенте [38]. Кристаллическая структура синтезированных порошков сульфида серебра и гетеронаноструктур  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$  исследовалась на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в  $K_{\alpha_1}$ -излучении Cu в интер-

вале углов  $2\theta = 20 - 95^\circ$  с шагом  $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$  и временем экспозиции 10 с в каждой точке. Высокотемпературное рентгеновское исследование *in situ* сульфида серебра и гетеронаноструктур  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$  в области температур 298–503 К проводилось на дифрактометре X'Pert PRO MPD (Panalytical) с печью Anton Paar HTK-1200 Oven по методике [30, 35].

Определение параметров кристаллической решетки и окончательное уточнение структуры синтезированных порошков сульфида серебра проводились с помощью программного пакета X'Pert HighScore Plus [39].

Наблюдение за изменением кристаллической структуры наночастиц сульфида серебра при фазовом переходе  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  (акантит)– $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  (аргентит) и гетеронаноструктур  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$  проводилось на наночастицах сульфида серебра методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения HRTEM на микроскопе JEOL JEM-2100 с решеточным разрешением 0.14 нм. Для исследования коллоидные растворы наночастиц  $\text{Ag}_2\text{S}$  наносились на медную сетку. Во всех экспериментах стандартное рабочее напряжение ТЕМ составляло 200 кВ, номер апертуры и размер пятна 3, ток пучка составлял около 104 мкА, увеличение  $600\times$ . Стандартные ТЭМ-наблюдения без нагрева проводились при плотности тока пучка  $60 \text{ пА}\cdot\text{см}^{-2}$ . Для наблюдения фазового превращения нагрев наночастиц  $\text{Ag}_2\text{S}$  размером около 50 нм проводился непосредственно в электронном микроскопе в течение 10–15 с электронным пучком, сфокусированным до размера 30–40 нм. При нагреве плотность тока изменялась от 120 до  $140 \text{ пА}\cdot\text{см}^{-2}$ . Уменьшение размера пучка или увеличение плотности тока приводило к повышению температуры нагрева. Температура нагрева наночастиц оценивалась косвенно по изменению межплоскостных расстояний и, соответственно, периода решетки аргентита, которые сравнивались с температурной зависимостью периода решетки аргентита, ранее определенной на основе высокотемпературных рентгеновских измерений *in situ* [34, 40, 41],  $a_{arg}(T) = a_0 + a_1T + a_2T^2$ , где  $a_0 = 0.48592 \text{ нм}$ ,  $a_1 = -1.0803 \cdot 10^{-5} \text{ нм}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  $a_2 = 2.4879 \cdot 10^{-8} \text{ нм}\cdot\text{К}^{-2}$ . Точность измерения периода решетки аргентита  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  составляет  $\pm 0.0003 \text{ нм}$ . Для такой точности измерения периода решетки погрешность оценки температуры нагрева равна  $\pm 20 \text{ К}$ . Ранее аналогичное HRTEM-исследование *in situ* с использованием облучения электронным пучком для нагрева наночастиц  $\text{Cu}$  было выполнено в работе [42].

Элементный химический состав наночастиц  $\text{Ag}_2\text{S}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$  определялся на этом же микроскопе JEOL JEM-2100 с энерго-дисперсионным спектрометром Phoenix (EDAX) с Si(Li)-детектором, имеющим разрешение по энергии 130 эВ.

Гидродинамический диаметр (размер) наночастиц непосредственно в синтезированных коллоидных растворах определялся методом бесконтактного динамического рассеяния света (ДРС) (Dynamic Light Scattering (DLS)) на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd) при температуре 298 К.

Ранее [28, 35] методом сканирующей электронной микроскопии удалось визуализировать динамику превращения акантит–аргентит в нанокристаллическом сульфиде серебра, т.е. образование, рост и форму зародышей аргентита на поверхности частиц акантита, однако взаимная кристаллографическая ориентация этих фаз сульфида серебра не была установлена. Попытка определить ориентацию отмеченных фаз была предпринята в работе [41], где фазовое превращение акантит–аргентит в нанокристаллическом сульфиде серебра было представлено как видеофильм, снятый методом просвечивающей электронной микроскопии, а также в работе [43], где были определены расстояния между узлами решетки аргентита.

### 3. МЕЖАТОМНЫЕ РАССТОЯНИЯ В АКАНТИТЕ И АРГЕНТИТЕ

Количественный анализ рентгенограмм крупнокристаллического порошка сульфида серебра при 300 и 503 К и рентгенограмм нанопорошка сульфида серебра при 300 и 463 К и сравнение их с данными [27–29] показали, что крупно- и нанокристаллический порошки при  $T = 300 \text{ К}$  содержат только моноклинный (пр. гр.  $P2_1/c$ ) акантит  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ . Моноклинные крупно- и нанокристаллический сульфиды серебра имеют состав соответственно  $\text{Ag}_2\text{S}$  и  $\text{Ag}_{1.93}\text{S}$ . В моноклинной (пр. гр.  $P2_1/c$ ) фазе сульфида серебра атомы серы S полностью занимают позиции  $4(e)$  (табл. 1). Уточнение рентгенограммы сульфида серебра, полученной при температуре 503 К, показало, что при этой температуре сульфид серебра содержит одну кубическую (пр. гр.  $Im\bar{3}m$ ) фазу со структурой типа аргентита  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ . Согласно высокотемпературным рентгеновским данным, в элементарной ячейке аргентита  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  два атома серы S занимают кристаллографические позиции  $2(a)$  и образуют ОЦК-подрешетку. Четыре атома серебра Ag статистически распределены по 54 позициям  $6(b)$  и

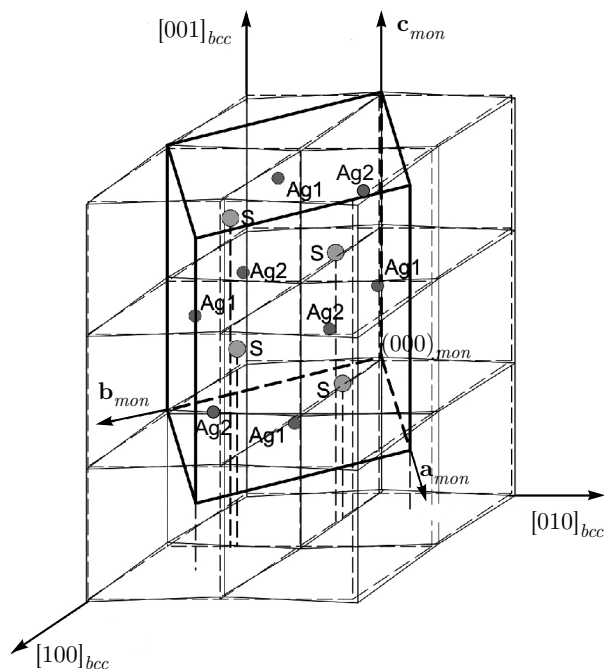


Рис. 1. Схема смещений атомов S из положений ОЦК-подрешетки аргентита и размещение атомов S и Ag в элементарной ячейке моноклинного акантита. Контур решетки кубического аргентита показаны штриховыми линиями, искаженная из-за смещений атомов S решетка аргентита показана сплошной линией. Моноклинная (пр. гр.  $P2_1/c$ ) элементарная ячейка акантита  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  показана толстой сплошной линией

48(*j*) с вероятностями заполнения примерно 0.0978 и 0.0711 соответственно (табл. 1). Ранее кристаллические структуры нанокристаллического кубического аргентита и моноклинного акантита были описаны в работах [28, 29, 35].

В целом рентгеновское исследование *in situ* сульфида серебра обнаружило только акантит при  $T \leq 433$  К и только аргентит при  $T > 453$  К. С учетом этого и данных [28, 30–32, 34, 35] при нагреве моноклинного акантита  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  до температуры примерно 449–450 К происходит полиморфный фазовый переход с образованием ОЦК-аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ .

Схема смещений атомов S из узлов ОЦК-подрешетки аргентита и моноклинно искаженная подрешетка атомов S, построенная с учетом координат  $(x_{mon}, y_{mon}, z_{mon})$  атомов S в моноклинном (пр. гр.  $P2_1/c$ ) акантите  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ , показаны на рис. 1. Смещения атомов S из ОЦК-позиций  $2(a)$  решетки аргентита приводят к появлению моноклинных трансляций **a**, **b** и **c**. Направления и размер моноклинных трансляций можно представить в виде комбинаций базисных трансляций ОЦК-решетки аргенти-

та: **a**  $\parallel [11\bar{1}]_{bcc}/2$ , **b**  $\parallel [1\bar{1}0]_{bcc}$  и **c**  $\parallel [001]_{bcc}$ . Однако по абсолютной величине моноклинные трансляции  $|\mathbf{a}|$ ,  $|\mathbf{b}|$  и  $|\mathbf{c}|$  несколько больше, чем  $\sqrt{3}(a_{bcc}/2)$ ,  $\sqrt{2}a_{bcc}$  и  $2a_{bcc}$ .

Расчитанные межатомные (межузельные) расстояния для разных координационных сфер (КС) кристаллической структуры кубического (пр. гр.  $Im\bar{3}m$ ) аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  приведены в табл. 2. Для расчета использованы координаты атомов Ag и S в аргентите (табл. 1) и период решетки аргентита при  $T = 453$  К. Поскольку степень заполнения узлов металлической подрешетки атомами серебра очень мала, более правильно говорить о расстояниях между узлами, на которых могут находиться атомы Ag.

Использование параметров кристаллических решеток акантита и аргентита [37] позволяет оценить величину межатомных расстояний в этих фазах при сопоставимых температурах, близких к температуре  $T_{trans}$ . Расстояния между узлами моноклинной решетки с координатами  $(x_1y_1z_1)$  и  $(x_2y_2z_2)$  можно найти с помощью программы X'Pert HighScore Plus [39] или по простой формуле

$$d^2 = [a(x_2 - x_1) - c(z_2 - z_1) \sin \beta']^2 + b^2(y_2 - y_1)^2 + c^2(z_2 - z_1)^2 \cos^2 \beta', \quad (1)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\beta$  — параметры моноклинной элементарной ячейки ( $\beta' = \beta - 90^\circ$ ).

В кристаллической решетке акантита  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  при температуре 433 К наименьшие расстояния между атомами S и Ag1 лежат в интервале от 0.2516 нм до 0.3066 нм, атомами S и Ag2 — от 0.2562 нм до 0.2950 нм. Расстояние между атомами Ag1 и Ag1 в акантите  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  при  $T = 433$  К равно 0.3353 нм, наименьшие расстояния между атомами Ag1 и Ag2 лежат в интервале от 0.3087 нм до 0.3205 нм. Радиус иона  $\text{Ag}^+$  для координационного числа шесть равен примерно 0.126 нм [44–46]. Таким образом, атомы (ионы) серебра в моноклинном акантите находятся на достаточно больших расстояниях друг от друга и поэтому занимают свои кристаллографические позиции с вероятностью, равной единице.

В кубическом аргентите  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  возможные расстояния между атомами серы и серебра и между атомами серебра при близкой температуре 453 К значительно меньше (см. табл. 2). Период решетки аргентита при  $T = 453$  К равен 0.48614 нм. При этой температуре в решетке кубического аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  возможные наименьшие расстояния между атомами Ag1 и Ag1 равны 0.2431 нм, расстояния между атомами Ag1 и Ag2 лежат в интервале от

**Таблица 1.** Кристаллические структуры моноклинного нанопорошка  $\alpha$ -Ag<sub>1.93</sub>S со структурой акантита и размером частиц около 45 нм при  $T = 300$  К [29] и кубического сульфида серебра  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S со структурой аргентита при  $T = 503$  К [28]

| Фаза и ее пр. гр.   | Параметры ячейки (нм)   | Атом | Позиция и кратность | Атомные координаты |           |           | Степень заполнения |
|---|---|------|---------------------|--------------------|-----------|-----------|--------------------|
|   |   |      |                     | $x/a$              | $y/b$     | $z/c$     |                    |
| $\alpha$ -Ag <sub>1.93</sub> S<br>( $P2_1/c$ )<br>$Z = 4$ | $a = 0.4234(3)$<br>$b = 0.6949(3)$<br>$c = 0.9549(5)$<br>$\beta = 125.43^\circ$ | Ag1  | 4( $e$ )            | 0.0715             | 0.0151(0) | 0.3093(9) | 0.97               |
|   |   | Ag2  | 4( $e$ )            | 0.2736             | 0.8240(9) | 0.0625(0) | 0.96               |
|   |   | S    | 4( $e$ )            | 0.4920             | 0.2339(8) | 0.1321(1) | 1.00               |
| $\beta$ -Ag <sub>2</sub> S<br>( $Im\bar{3}m$ )<br>$Z = 2$ | $a = 0.4874(1)$   | Ag1  | 6( $b$ )            | 0                  | 0.5       | 0.5       | 0.0978             |
|   |   | Ag2  | 48( $j$ )           | 0                  | 0.3306(5) | 0.4122(7) | 0.0711             |
|   |   | S    | 2( $a$ )            | 0                  | 0         | 0         | 1.00               |

Примечание.  $Z$  — число формульных единиц в элементарной ячейке.

**Таблица 2.** Межатомные (межузельные) расстояния  $d$  в кубическом (пр. гр.  $Im\bar{3}m$ ) аргентите  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S при  $T = 453$  К ( $a = 0.48614$  нм)

| Пара атомов (узлов)            | КС | Расстояние $d$ , нм | Пара атомов (узлов)            | КС      | Расстояние $d$ , нм |
|--------------------------------|----|---------------------|--------------------------------|---------|---------------------|
| S-S                            | 1  | 0.24307             | Ag2-Ag2<br>48( $j$ )-48( $j$ ) | 4       | 0.13112             |
| 2( $a$ )-2( $a$ )              | 2  | 0.42101             |                                | 5       | 0.15013             |
| Ag1-S                          | 1  | 0.24307             |                                | 6       | 0.16466             |
| 6( $b$ )-2( $a$ )              |    |                     |                                | 7       | 0.17674             |
| Ag2-S                          | 1  | 0.25691             |                                | 8       | 0.18543             |
| 48( $j$ )-2( $a$ )             | 2  | 0.26015             |                                | 9       | 0.19607             |
| Ag1-Ag1                        | 1  | 0.24307             | 10                             | 0.22352 |                     |
| 6( $b$ )-6( $b$ )              | 2  | 0.34376             | 11                             | 0.22732 |                     |
| Ag1-Ag2                        | 1  | 0.09271             | 12                             | 0.24279 |                     |
| 6( $b$ )-48( $j$ )             | 2  | 0.16630             | 13                             | 0.25044 |                     |
|                                | 3  | 0.21670             | 14                             | 0.25996 |                     |
|                                | 4  | 0.29451             | 15                             | 0.26951 |                     |
|                                | 5  | 0.29734             | 16                             | 0.28343 |                     |
| Ag2-Ag2<br>48( $j$ )-48( $j$ ) | 6  | 0.32561             | 17                             | 0.28570 |                     |
|                                | 1  | 0.05611             | 18                             | 0.29491 |                     |
|                                | 2  | 0.08530             | 19                             | 0.29756 |                     |
|                                | 3  | 0.09893             | 20                             | 0.30020 |                     |

Примечание. КС — координационная сфера.

0.0927 нм до 0.3256 нм, расстояния между атомами Ag2 и Ag2 составляют от 0.0561 нм до 0.3002 нм. Узлы подрешетки серебра, особенно 48( $j$ ), расположены настолько близко друг к другу, что размещение иона Ag<sup>+</sup> в одном из них исключает заполне-

ние ближайшего соседнего узла другим ионом серебра, так как диаметр иона Ag<sup>+</sup> (примерно 0.252 нм) больше, чем расстояние между этими узлами. Действительно, межатомные расстояния в кубическом аргентите таковы, что при наличии иона серебра в

узле  $6(b)$  другой ион  $Ag^+$  может занимать один из узлов  $48(j)$ , находящийся лишь в четвертой или пятой координационной сфере на расстоянии 0.2945 нм или 0.2973 нм от узла  $6(b)$ . Аналогично, если ион  $Ag^+$  занимает один из узлов  $48(j)$ , то другой ион  $Ag^+$  может находиться в узле  $48(j)$ , расположенном на расстоянии не менее 0.252 нм от первого узла, т. е. в 14-й или более удаленной координационной сфере.

Таким образом, в кубическом аргентите возможные расстояния между атомами серебра слишком малы для того, чтобы позиции  $6(b)$  и  $48(j)$  были заняты атомами Ag с вероятностью, равной единице. По этой причине степени заполнения позиций  $6(b)$  и  $48(j)$  атомами Ag (иначе говоря, вероятности обнаружения атомов Ag на позициях  $6(b)$  и  $48(j)$ ) очень малы и составляют менее 0.1 (см. табл. 1). Физически это означает, что в решетке кубического аргентита четыре иона серебра находятся в непрерывном движении по 54 возможным для них кристаллографическим позициям. В общем случае металлическую подрешетку аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  можно рассматривать как анизотропную сильно взаимодействующую кулоновскую жидкость из катионов  $Ag^+$ , которые диффундируют под действием эффективного потенциала анионной ОЦК-решетки серы. Именно это непрерывное движение катионов  $Ag^+$  обеспечивает стабильность кристаллической решетки кубического аргентита и его суперионную проводимость. Согласно [47], диффузия атомов серебра в аргентите осуществляется по вакансионному механизму, когда атом (ион) Ag прыжком перескакивает в соседний незанятый узел.

#### 4. ПЕРЕМЕЩЕНИЕ ИОНА СЕРЕБРА ПРИ ПРЕВРАЩЕНИИ АКАНТИТА В АРГЕНТИТ И ВЗАИМНАЯ ОРИЕНТАЦИЯ ЭТИХ ФАЗ

Определим наиболее вероятное направление перемещения атома (иона) серебра при превращении акантит–аргентит.

На рис. 2 показано окружение атома серебра Ag2 с координатами (0.7264, 0.3241, 0.4375) четырьмя ближайшими атомами серы S в плоскости  $(\bar{1}01/4)_{mon}$  элементарной ячейки моноклинного акантита. Идеальная плоскость  $(\bar{1}01/4)_{mon}$  совпадает с плоскостью  $(003/2)_{bcc}$  аргентита и проходит через атом Ag2. Из четырех атомов S, окружающих атом Ag, один атом S расположен в выделенной моноклинной элементарной ячейке и имеет координаты (0.508, 0.734, 0.368). Три другие атома серы обозначены  $S_n$ . Каждый из атомов  $S_n$  находится в

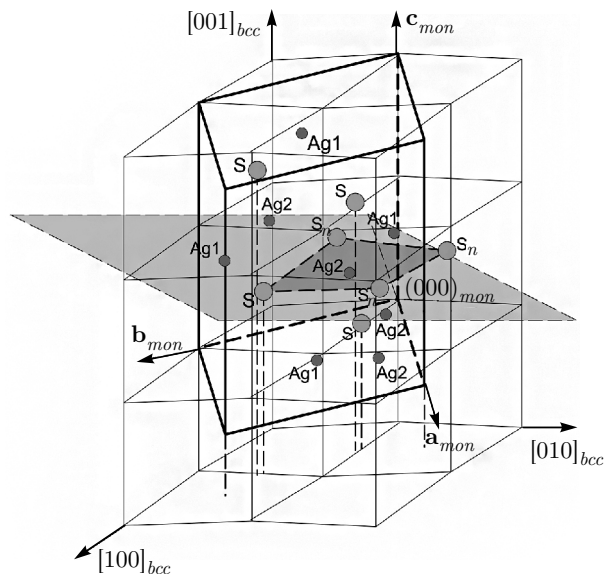
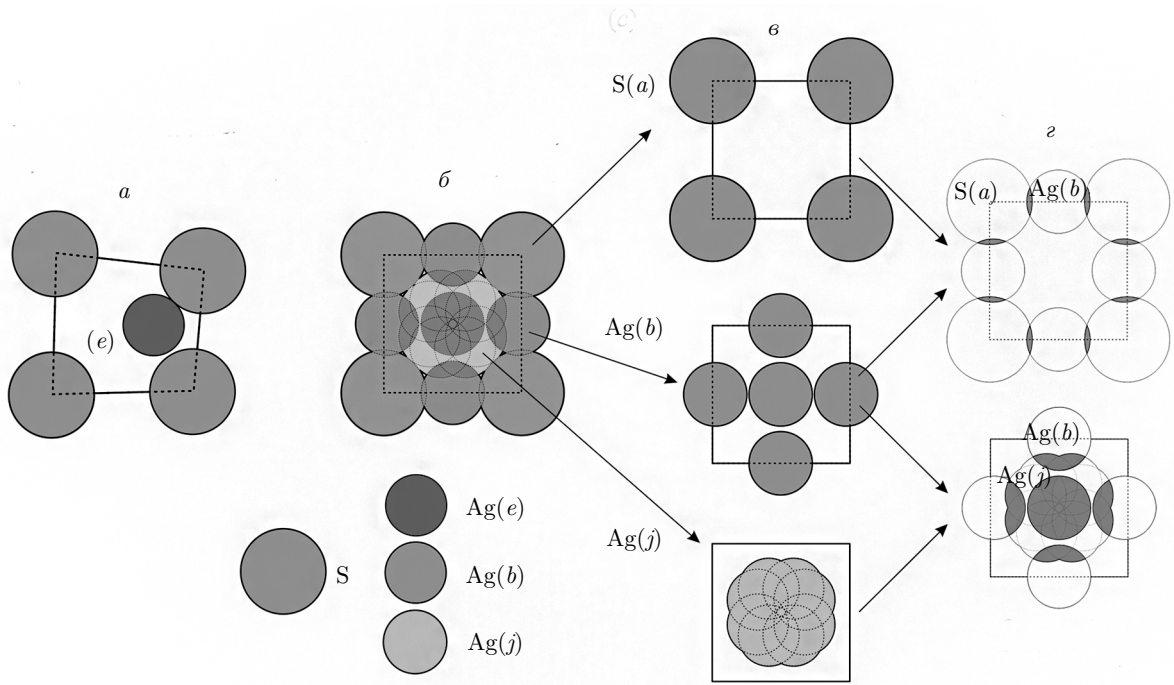


Рис. 2. Окружение атома Ag2 четырьмя атомами серы S в плоскости  $(\bar{1}01/4)_{mon} \parallel (00z)_{bcc}$  ( $z = 3/2 \pm \delta$ ) моноклинного акантита. Атомы серы, обозначенные  $S_n$ , находятся в соседних моноклинных элементарных ячейках, расположенных слева, впереди и справа от выделенной ячейки

одной из трех соседних элементарных ячеек, расположенных слева (в направлении  $-a_{mon}$ ), впереди (в направлении  $-b_{mon}$ ) и справа (в направлении  $a_{mon}$ ) от выделенной ячейки. Относительно указанного начала координат  $(000)_{mon}$  моноклинной ячейки атомы  $S_n$  имеют координаты  $(-0.508, 0.234, 0.132)$ ,  $(0.508, -0.266, 0.368)$  и  $(1.492, 0.266, 0.632)$ . В координатах ОЦК-структуры аргентита четыре атома S, образующие ближайшее окружение атома Ag, имеют почти одинаковую координату  $z_{bcc} = 3/2 \pm \delta$ : 1.482, 1.518, 1.482, 1.518, т. е.  $\delta = 0.018$ .

На рис. 3а, б с учетом ионных радиусов показаны проекции ближайшего окружения иона серебра ионами серы в моноклинном акантите и кубическом аргентите на плоскость  $(00z)_{bcc}$  с  $z = 3/2 \pm \delta$ . В акантите межатомные расстояния достаточны для размещения Ag в позициях (e), окруженных четырьмя ионами серы (рис. 3а). В кубическом аргентите  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  атомы серы занимают двукратные позиции (a), тогда как атомы серебра с вероятностью около 0.1 размещаются в шестикратных позициях (b) и 48-кратных позициях (j) (рис. 3б). Для ясности на рис. 3в взаимное положение позиций (a), (b) и (j) в плоскости  $(00z)_{bcc}$  аргентита показано отдельно. Дополнительно на рис. 3г (вверху) показаны области частичного перекрытия ионов S и Ag, занимающих соответственно позиции (a) и (b). На рис. 3г (внизу) показаны области частичного пере-



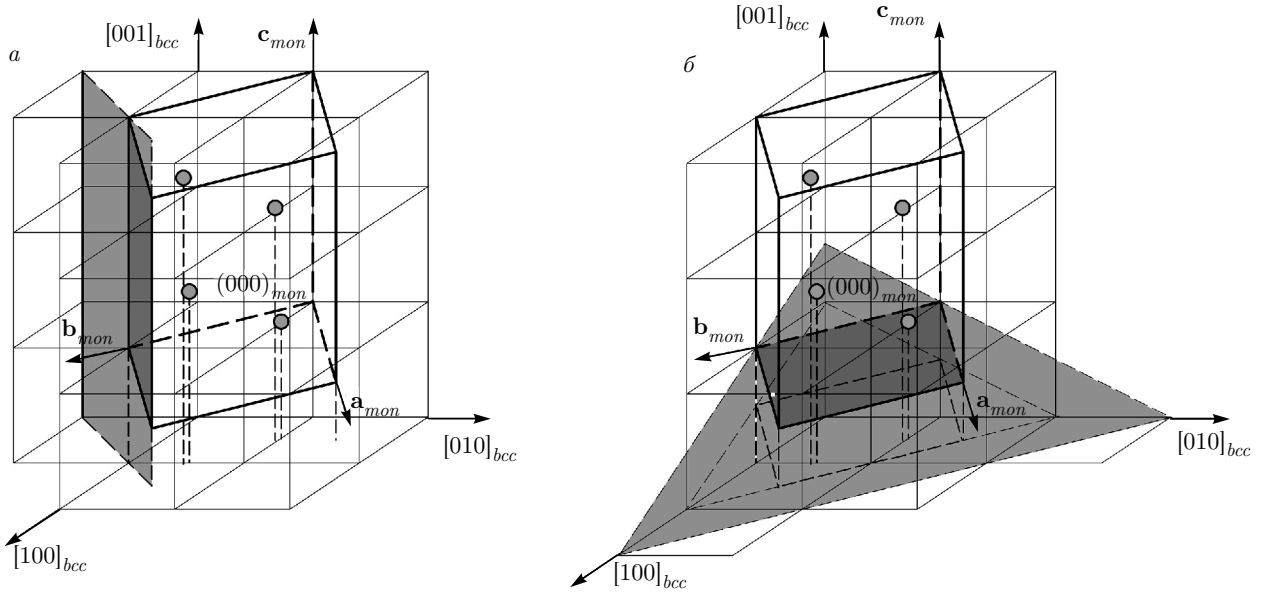
**Рис. 3.** Положения атомов (ионов) серебра и серы в плоскости  $(\bar{1}01/4)_{mon} \parallel (00z)_{bcc}$  ( $z = 3/2 \pm \delta$ ) элементарной ячейки моноклинного акантита  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  (а) и в плоскости  $(00z)_{bcc}$  ( $z = 3/2 \pm \delta$ ) кубического аргентита  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  (б), плоскость  $(003/2)_{bcc}$  кубического аргентита  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  содержит 13 узлов подрешетки серебра (5 узлов (b) и 8 узлов (j)) и четыре узла (a) подрешетки серы. При превращении акантит–аргентит более вероятен перескок иона  $\text{Ag}^+$  из узла (e) моноклинного акантита в узел (j) кубического аргентита; в, z — области частичного перекрытия ионов, занимающих позиции разного типа

крытия ионов Ag, занимающих позиции (b) и (j) разного типа. В  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  расстояния между позициями серы и серебра и между позициями серебра меньше соответствующих межатомных расстояний, поэтому при полном заполнении всех позиций происходило бы частичное перекрытие ионов, показанное на рис. 3б,з. Если ион серебра в узле (b) занимает центральную позицию (рис. 3в), то другой ион  $\text{Ag}^+$  уже не может занимать какой-либо из узлов (j), расположенных в этой же плоскости  $(00z)_{bcc}$ .

С учетом возможных позиций (b) и (j) и координат ионов серебра в плоскости  $(00z)_{bcc}$  ( $z = 3/2 \pm \delta$ ) кубического аргентита  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  при превращении акантит–аргентит более вероятен перескок иона  $\text{Ag}^+$  из узла (e) моноклинного акантита в узел (j) кубического аргентита: например, из узла (e) с координатами  $(0.7264, 0.3241, 0.4375)_{mon} = (0.6873, 1.0391, 1.5118)_{bcc}$  решетки акантита в узел (j) с координатами  $(0.6694, 1.000, 1.5878)_{bcc}$  решетки аргентита. Расстояние, на которое смещается ион серебра при таком перескоке, составляет немного больше 8% от периода решетки аргентита и равно 0.0425 нм. Расстояние, на которое смещается ион

серебра при перескоке из узла (e) с координатами  $(0.0716, 0.0151, 0.3094)_{mon} = (0.0509, 1.0207, 1.5830)_{bcc}$  решетки акантита в узел (b) с координатами  $(x_{bcc}, y_{bcc}, z_{bcc}) = (0.0, 1.0, 1.5)_{bcc}$  решетки аргентита, больше и составляет почти 10% от периода решетки аргентита или 0.0485 нм.

Как было отмечено, моноклинная (пр. гр.  $P2_1/c$ ) структура акантита  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  является результатом небольших смещений атомов серы из положений ОЦК (пр. гр.  $Im\bar{3}m$ ) решетки аргентита  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ . Атомные плоскости  $(100)_{P2_1/c}$  и  $(010)_{P2_1/c}$  акантита совпадают с плоскостями  $(220)_{Im\bar{3}m}$  и  $(1\bar{1}0)_{Im\bar{3}m}$  аргентита, причем плоскость  $(100)_{P2_1/c}$  параллельна плоскости  $(110)_{Im\bar{3}m}$  аргентита. При превращении акантита в аргентит атомные плоскости  $(010)_{P2_1/c} \parallel (020)_{P2_1/c}$  и  $(001)_{P2_1/c}$  акантита преобразуются в плоскости  $(1\bar{1}0)_{Im\bar{3}m}$  и  $(3\bar{3}3/2)_{Im\bar{3}m}$  аргентита (рис. 4а). В частности, атомная плоскость  $(010)_{P2_1/c}$  акантита проходит через атомы Ag1 с координатой  $y = 0.0151$  в соседних элементарных ячейках и параллельна атомной плоскости  $(1\bar{1}0)_{Im\bar{3}m}$  аргентита, проходящей через атомы серебра в позициях 48(j) с координатами  $(y, 0.5 - z, 0)$ ,

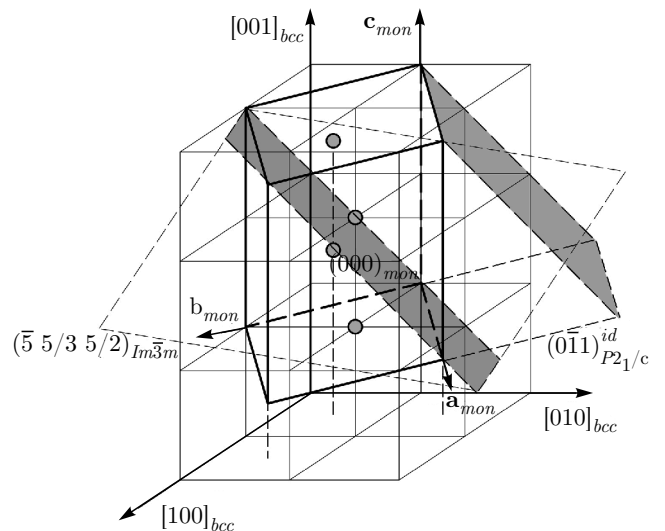


**Рис. 4.** Преобразование атомных плоскостей акантита в плоскости аргентита: *а* — атомная плоскость  $(010)_{P2_1/c}$  акантита совпадает с атомной плоскостью  $(1\bar{1}0)_{Im\bar{3}m}$  аргентита, *б* — атомная плоскость  $(001)_{P2_1/c}$  акантита параллельна атомной плоскости  $(221)_{Im\bar{3}m}$  аргентита и совпадает с плоскостью  $(3\bar{3}3/2)_{Im\bar{3}m}$ . Положение атомов серы S в элементарной ячейке акантита  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  показано с учетом атомных смещений

$(-y, 0.5 - z, 0)$ ,  $(0, 0.5 - z, -y)$  и  $(0, 0.5 - z, y)$ , где  $z = 0.4122$ . Атомная плоскость  $(001)_{P2_1/c}$  акантита проходит через атомы Ag2 с координатой  $z = 0.0625$  в соседних элементарных ячейках, совпадает с плоскостью  $(3\bar{3}3/2)_{Im\bar{3}m}$  и параллельна плоскости  $(221)_{Im\bar{3}m}$  аргентита (рис. 4б). Расстояние между плоскостями  $(001)_{P2_1/c}$  составляет около 0.775 нм. Между плоскостями акантита  $(100)_{P2_1/c}$ ,  $(010)_{P2_1/c}$ ,  $(020)_{P2_1/c}$  и  $(001)_{P2_1/c}$ , с одной стороны, и плоскостями аргентита, с другой стороны, выполняются следующие ориентационные соотношения:  $(100)_{P2_1/c} \parallel (110)_{Im\bar{3}m}$ ,  $(010)_{P2_1/c} \parallel (1\bar{1}0)_{Im\bar{3}m}$ ,  $(020)_{P2_1/c} \parallel (1\bar{1}0)_{Im\bar{3}m}$  и  $(001)_{P2_1/c} \parallel (221)_{Im\bar{3}m}$ , соответствующие ориентации осей  $[100]_{P2_1/c} \parallel [110]_{Im\bar{3}m}$ .

Атомная плоскость, проходящая через диагонали боковых граней моноклинной ячейки, параллельна идеальной (без учета атомных смещений) атомной плоскости  $(0\bar{1}1)_{P2_1/c}^{id}$  акантита (рис. 5). Расчет показал, что идеальная диагональная плоскость акантита совпадает с плоскостью  $(\bar{5}5/35/2)_{Im\bar{3}m}$ , изображенной штриховой линией в виде четырехугольника на рис. 5. Ясно, что эта диагональная плоскость параллельна плоскостям  $(\bar{6}23)_{Im\bar{3}m}$  и  $(\bar{3}13/2)_{Im\bar{3}m}$  аргентита.

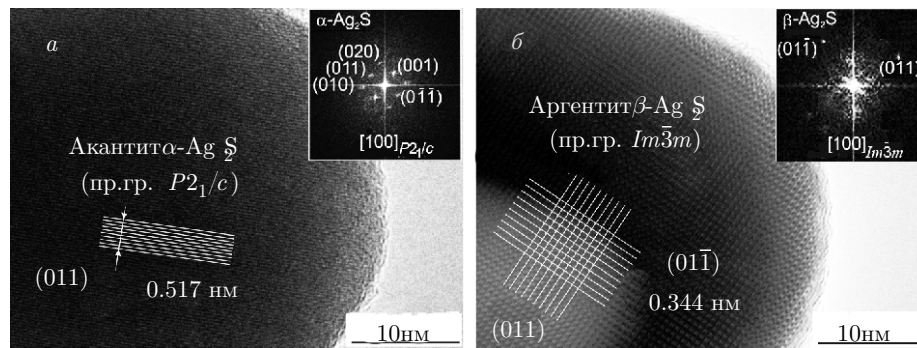
Реальная (с учетом смещений атомов) атомная плоскость  $(0\bar{1}1)_{P2_1/c}$  акантита проходит через ато-



**Рис. 5.** Диагональная атомная плоскость, параллельная идеальной (без учета смещений атомов S) плоскости  $(0\bar{1}1)_{P2_1/c}^{id}$  акантита, совпадает с плоскостью  $(\bar{5}5/35/2)_{Im\bar{3}m}$  аргентита и параллельна плоскостям  $(\bar{6}23)_{Im\bar{3}m}$  и  $(\bar{3}13/2)_{Im\bar{3}m}$ . Элементарная ячейка акантита  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  показана без учета смещений атомов S

мы Ag1 с координатами  $(0.0715, 0.0151, 0.3094)$  и  $(0.0715, 0.4849, 0.8094)$  и аналогичные атомы в соседних элементарных ячейках, расстояние между плоскостями  $(0\bar{1}1)_{P2_1/c}$  акантита равно около 0.517 нм.





**Рис. 6.** HRTEM-изображения наночастиц сульфида серебра: *a* — межплоскостное расстояние 0.517 нм, наблюдаемое до нагрева, соответствует моноклинному сульфиду серебра со структурой акантита  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ ; *b* — межплоскостное расстояние 0.344 нм, наблюдаемое после нагрева, соответствует кубическому (пр. гр.  $I\bar{m}\bar{3}m$ ) сульфиду серебра со структурой аргентита  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ . На вставках показаны картины электронной дифракции, полученные фурье-преобразованием (FFT) HRTEM-изображений

Плоскости  $(0\bar{1}1)_{P2_1/c}$  и  $(\bar{3}13/2)_{I\bar{m}\bar{3}m}$  в результате смещений атомов оказываются не параллельными, а направленными друг относительно друга под небольшим углом около  $1.86^\circ$ . Другая атомная плоскость  $(011)_{P2_1/c}$  акантита, проходящая через атомы Ag2 с координатами  $(0.7264, 0.3240, 0.4375)$  и  $(0.2736, 0.6760, 0.5625)$  и такие же атомы в соседних элементарных ячейках, параллельна плоскости  $(1\bar{3}3/2)_{I\bar{m}\bar{3}m}$  аргентита.

Изменение симметрии сульфида серебра при переходе акантит-аргентит наблюдали методом HRTEM. Синтезированный моноклинный нанопорошок  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  в микроскопе JEOL JEM-2010 нагревался электронным пучком. Нагрев наночастиц сульфида серебра до разных температур проводился путем регулировки энергии электронного пучка. При нагреве наночастицы  $\text{Ag}_2\text{S}$  от комнатной температуры примерно до 450 К сохраняется моноклинная структура с увеличением периодов решетки. Нагрев до  $T = 455\text{--}460$  К сопровождается перестройкой моноклинной структуры акантита  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  в кубическую структуру аргентита  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ . Дальнейший нагрев приводит к увеличению периода решетки кубического аргентита. При уменьшении энергии электронного пучка период решетки аргентита уменьшается и при  $T \lesssim 455$  К происходит переход от кубической структуры аргентита к моноклинной структуре акантита.

Изображения наночастиц сульфида серебра до и после радиационного нагрева, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения HRTEM (рис. 6), подтверждают образование аргентита.

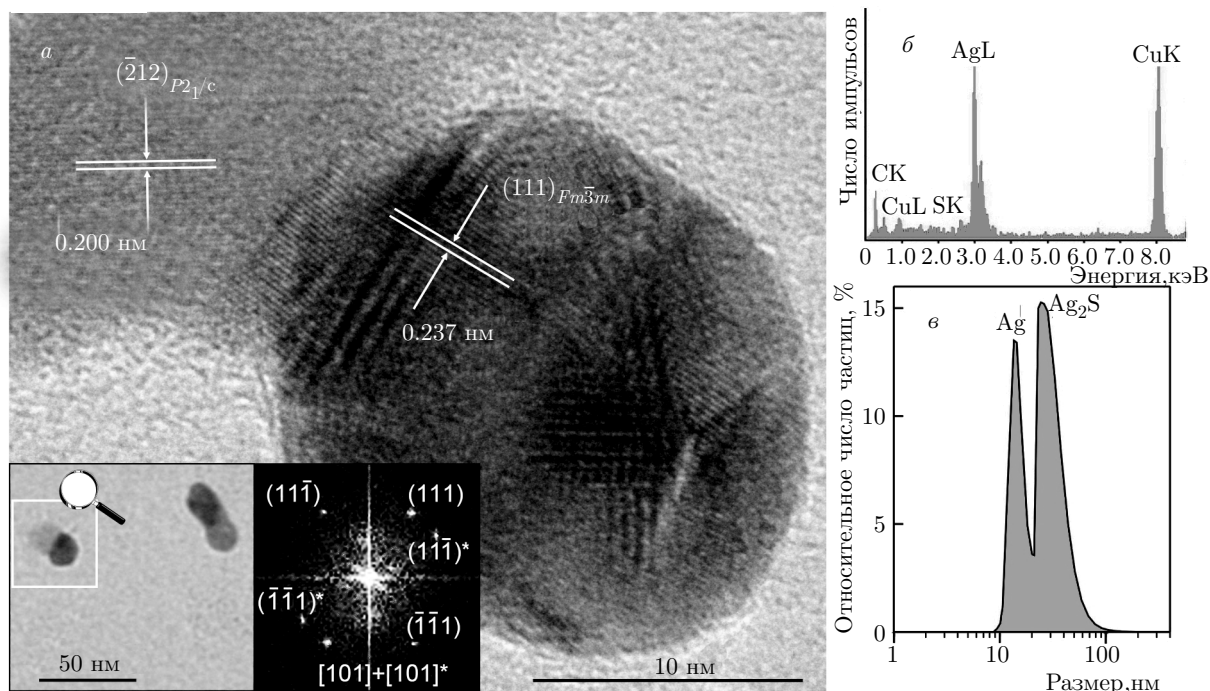
HRTEM-изображение наночастицы сульфида серебра до радиационного нагрева представлено на рис. 6*a*. На верхней вставке показана картина электронной дифракции, полученная фурье-преобразованием (Fast Fourier Transform (FFT)) этого изображения. На рис. 6*a* хорошо видно межплоскостное расстояние 0.517 нм, которое совпадает с расстоянием между атомными плоскостями  $(011)$  сульфида серебра с моноклинной (пр. гр.  $P2_1/c$ ) структурой акантита  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Картина электронной дифракции подтверждает моноклинную структуру наночастицы  $\text{Ag}_2\text{S}$  при комнатной температуре. Выделенная область электронной дифракции содержит пятна  $(001)$ ,  $(010)$ ,  $(011)$  и  $(020)$  (рис. 6*a*), соответствующие моноклинному (пр. гр.  $P2_1/c$ ) полупроводниковому акантиту  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ . Эти отражения наблюдаются вдоль оси зоны  $[100]$  моноклинного акантита  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ .

HRTEM-изображение наночастицы сульфида серебра, нагретой электронным пучком до температуры выше, чем  $T_{trans}$ , показано на рис. 6*b*. На вставке представлена картина электронной дифракции, полученная фурье-преобразованием этого HRTEM-изображения. Дифракционные пятна на картине электронной дифракции (рис. 6*b*) имеют кристаллографические индексы  $(011)$  и  $(0\bar{1}\bar{1})$  кубического (пр. гр.  $I\bar{m}\bar{3}m$ ) аргентита и наблюдаются вдоль оси зоны  $[100]$  кубического аргентита  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ .

## 5. ГЕТЕРОНАОСТРУКТУРА $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$

Определение ориентационных соотношений между моноклинным акантитом  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  и кубическим



**Рис. 7.** *a*) HRTEM-изображение наногетероструктуры  $Ag_2S/Ag$ : наночастица сульфида серебра с моноклинной (пр. гр.  $P2_1/c$ ) структурой акантита  $\alpha-Ag_2S$  (левый верхний угол) находится в непосредственном контакте с наночастицей кубического (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) серебра  $Ag$ ; межплоскостные расстояния 0.222 и 0.237 нм совпадают с расстояниями между атомными плоскостями соответственно (031) моноклинного акантита и (111) кубического серебра. Внизу слева показаны TEM-изображение наночастицы  $Ag_2S/Ag$  в растворе и дифракционная картина, полученная фурье-преобразованием HRTEM-изображения наночастицы серебра; двойниковые отражения серебра отмечены звездочкой, с учетом двойникования ось зоны наночастицы серебра  $[101] + [101]^*$ ; *б*) EDX-анализ наночастицы  $Ag$ ; *в*) бимодальное размерное распределение наночастиц серебра и сульфида серебра в коллоидном растворе: максимумы распределений около 12–16 и 30–40 нм соответствуют наночастицам  $Ag$  и  $Ag_2S$

ким аргентитом  $\beta-Ag_2S$  важно для понимания физического действия гетеронаноструктуры  $Ag_2S/Ag$ , связанного с превращением акантит–аргентит. Гетеронаноструктура  $Ag_2S/Ag$  рассматривается как потенциальная основа для создания резистивных переключателей и энергонезависимых (nonvolatile) устройств памяти [10, 13, 30, 48–50].

В данной работе гетеронаноструктура  $Ag_2S/Ag$  была получена гидрохимическим осаждением из водных растворов нитрата серебра  $AgNO_3$ , сульфида натрия  $Na_2S$  и цитрата натрия  $Na_3C_6H_5O_7 \equiv Na_3Cit$  с концентрациями, равными соответственно 50, 24.5 и 12.5 ммоль·л<sup>-1</sup>. Синтез проводился в следующей последовательности: в темноте к нитрату серебра приливался цитрат натрия, затем добавлялся раствор  $Na_2S$ . В результате осаждается нанопорошок сульфида серебра. Далее раствор облучался монохроматическим светом с помощью светодиодов EPSTAR с длиной волны 450 нм общей

мощностью 15 Вт. В соответствии с фотохимической реакцией в водных растворах ионы цитрата  $Cit^{3-}$  восстанавливают ионы  $Ag^+$  до наночастиц металлического  $Ag$ . Восстановление серебра на поверхности наночастиц  $Ag_2S$  приводит к образованию гетеронаноструктур  $Ag_2S/Ag$ . При указанных оптимальных условиях осаждения гетеронаноструктур  $Ag_2S/Ag$  цитрат натрия  $Na_3Cit$  является стабилизатором осаждаемых наночастиц  $Ag_2S$ , абсорбируясь на их поверхности и препятствуя их агломерации. Кроме того, цитрат натрия участвует в фотохимической реакции восстановления серебра на поверхности наночастиц  $Ag_2S$  и образования гетеронаноструктуры  $Ag_2S/Ag$ .

На рис. 7*a* как пример показана содержащаяся в коллоидном растворе типичная гетеронаноструктура  $Ag_2S/Ag$ . Как видно, наночастицы  $Ag_2S$  и  $Ag$  размером соответственно 45–50 нм и 20 нм находятся в непосредственном контакте. В

наночастице Ag отчетливо наблюдается микро-двойникование в направлении плоскостей (111). Картина электронной дифракции, полученная фурье-преобразованием (Fast Fourier Transform (FFT)) HRTEM-изображения наночастицы серебра подтверждает наблюдаемое двойникование. По данным EDX-анализа (рис. 7б) наночастица содержит только серебро, присутствуют также линии от медной сетки, на которой находились наночастицы во время исследования. Межплоскостные расстояния, наблюдаемые для наночастицы сульфида серебра, соответствуют моноклинному акантиту. Зона матрицы наночастицы  $\text{Ag}_2\text{S}$  имеет ось  $[101]_{P2_1/c}$ . Измерения размера частиц в коллоидных растворах с гетеронаноструктурами  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$  методом ДРС показали, что размерное распределение является бимодальным (рис. 7е). Это значит, что в коллоидном растворе содержатся две группы частиц — мелкие и более крупные. С учетом данных просвечивающей электронной микроскопии из этого следует, что мелкие частицы являются частицами серебра Ag, а более крупные частицы являются частицами  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Количество частиц Ag сравнимо с количеством более крупных частиц  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Осаждение нанопорошка  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$  на подложку, покрытую тонким проводящим металлическим слоем, позволило создать композитную структуру, в которой полупроводниковый сульфид серебра (акантит  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ ) находится между двумя электронными проводниками — серебром Ag и вторым металлическим контактом — платиной Pt. Приложение к указанной структуре внешнего электрического поля и увеличение положительного напряжения смещения до 500 мВ вызывает фазовый переход полупроводникового моноклинного акантита  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  в суперонный объемно-центрированный кубический аргентит  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  и возникновение в гетеронаноструктуре проводящего канала, образованного серебром Ag и аргентитом  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ . В результате проводимость гетеронаноструктуры возрастает и наноустройство переходит в проводящее состояние. Обратное изменение напряжения смещения к отрицательным значениям приводит к уменьшению проводимости, и наноустройство переходит в непроводящее (выключенное) состояние.

На рис. 8 показаны рентгенограммы гетеронаноструктуры  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$  в выключенном и включенном состояниях. Гетеронаноструктуры  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$  содержат сульфид серебра и металлическое серебро. Уширение дифракционных отражений свидетельствует о наноразмерном состоянии обеих фаз. Количественный анализ рентгенограммы гетеронано-

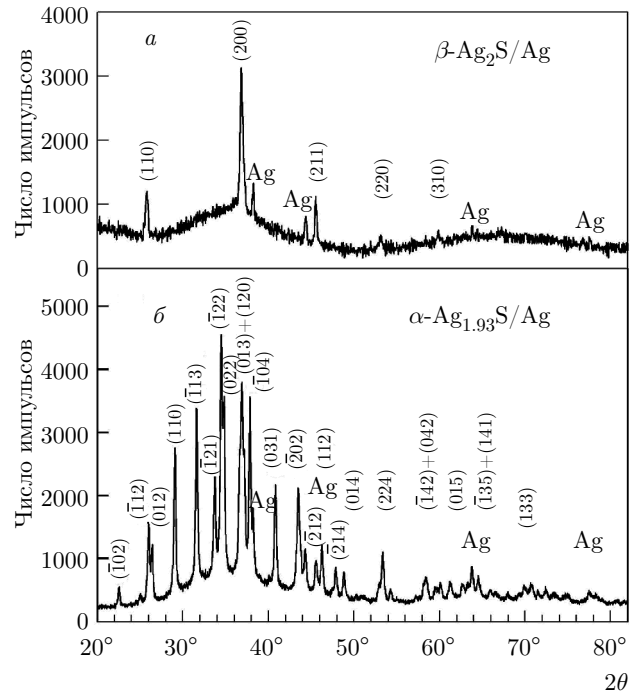


Рис. 8. Рентгенограммы наногетероструктур  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$  в выключенном (а) и включенном (б) состояниях. Рентгенограмма (а) наногетероструктуры  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$  в выключенном состоянии содержит дифракционные отражения моноклинного (пр. гр.  $P2_1/c$ ) акантита  $\alpha$ - $\text{Ag}_{1.93-1.97}\text{S}$  и кубического (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) серебра, рентгенограмма (б) наногетероструктуры во включенном состоянии содержит дифракционные отражения ОЦК-аргентита  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  (пр. гр.  $Im\bar{3}m$ ) и металлического серебра Ag

структуры в выключенном состоянии (рис. 8а) и сравнение с данными [29] показали, что набор дифракционных отражений сульфида серебра соответствует нанокристаллическому нестехиометрическому моноклинному (пр. гр.  $P2_1/c$ ) акантиту  $\alpha$ - $\text{Ag}_{1.93-1.97}\text{S}$ . Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) сульфида серебра, оцененный по уширению неперекрывающихся дифракционных отражений  $(\bar{1}02)$ ,  $(110)$ ,  $(\bar{1}13)$ ,  $(\bar{1}04)$ ,  $(031)$  и  $(014)$ , равен примерно 46 нм. Размер наночастиц Ag по рентгеновским данным составляет около 20 нм. Рентгенограмма гетеронаноструктуры  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$  во включенном состоянии (рис. 8б) содержит дифракционные отражения кубического (пр. гр.  $Im\bar{3}m$ ) аргентита  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  и металлического серебра Ag. Размеры наночастиц  $\text{Ag}_2\text{S}$  и Ag согласуются с данными HRTEM (рис. 7).

Вольт-амперная характеристика  $I(U)$  композитной структуры с нанопорошком  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$ , полученным гидрохимическим осаждением, была измерена ранее в работах [36, 47].

Включение начинается, когда на электрод Ag подается достаточно большое положительное напряжение смещения около 410 мВ. В результате приложения электрического поля к электродам из Ag и Pt катионы  $\text{Ag}^+$  сульфида серебра в соответствии с реакцией  $\text{Ag}^+e^- \rightarrow \text{Ag}$  восстанавливаются до атомов металлического серебра Ag, а в сульфиде серебра происходит превращение акантита  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  в аргентит  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  и возникает проводящий канал. Восстановление ионов серебра усиливается электрическим полем и приводит к образованию проводящего канала из атомов серебра, растущего по направлению к электроду Ag. После того, как проводящий канал соединяется с электродом Ag, структура переходит во включенное состояние и сохраняет его, пока к ней не приложено противоположное по знаку напряжение. В результате проводящий канал из атомов серебра начинает растворяться, так как восстановления ионов  $\text{Ag}^+$  в сульфиде серебра уже не происходит, и аргентит  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  превращается в исходный непроводящий акантит  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ . При достаточно большом (по абсолютной величине) отрицательном напряжении  $-510$  мВ проводящий канал полностью исчезает. Сопротивление ячейки в выключенном состоянии составляет около  $6.1 \cdot 10^4$  Ом, а во включенном состоянии равно примерно 93 Ом, т. е. почти в тысячу раз меньше. Отношение токов  $I_{on}/I_{off}$  во включенном и выключенном состояниях изученной ячейки на основе гетеронаноструктуры  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$  составляет около 670. Это примерно в пять раз больше, чем удалось достичь в работе [48], но меньше величины  $I_{on}/I_{off}$ , измеренной в работе [12].

Таким образом, приложение напряжения смещения приводит к появлению проводящего аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  вместо непроводящего акантита и к образованию проводящего канала из аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  и серебра Ag.

Поскольку заряд иона  $\text{Ag}^+$  равен заряду электрона с противоположным знаком, минимальная величина энергетического барьера для перескока иона  $\text{Ag}^+$  из атомного узла моноклинного акантита в атомный узел кубического аргентита в изученной гетеронаноструктуре  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$  равна  $|Ue| = 410$  мэВ. По литературным данным, пульсирующее напряжение смещения, измеренное в ячейках разных конструкций с разными электродами для гетеронаноструктур  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$ , полученных разными методами, составляет от  $\pm 130$  [12, 48] до  $\pm 500$  мВ [11] и даже до  $\pm 10.0$  В [13]. В ячейке с оптимальной конструкцией типа сэндвича  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}/\text{W}$ , реализованной в работе [12] непосредственно в поле просвечивающего электронного микроскопа высокого раз-

решения, микроконтакт W был подведен к гетеронаноструктуре  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$  со стороны сульфида серебра. Согласно [12] минимальный энергетический барьер для прыжкового перемещения катионов  $\text{Ag}^+$  из одного атомного узла в другой равен примерно 130 мэВ. По расчету [49], для сульфида серебра со структурой аргентита величина энергетического барьера при перемещении иона  $\text{Ag}^+$  в один из ближайших узлов металлической подрешетки составляет от 89 мэВ до 395 мэВ. Измеренная в настоящей работе величина энергетического барьера равна примерно 410 мэВ и согласуется с литературными данными [12, 48, 49]. Полученные результаты по атомным смещениям в сульфиде серебра при превращении аргентит–акантит полезны для изучения упорядочения в монооксиде титана [51–53].

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высокотемпературное рентгено-дифракционное и электронно-микроскопическое изучение *in situ* сульфида серебра подтвердило наличие обратимого фазового перехода между моноклинным акантитом  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  и кубическим аргентитом  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ , происходящего при температуре около 443–453 К. Образование акантита сопровождается смещениями атомов S из узлов неметаллической ОЦК-подрешетки аргентита и моноклинным искажением всей решетки аргентита. В результате расстояния между атомами серебра вырастают до величин, позволяющих атомам Ag полностью, с вероятностью единица, занимать кристаллографические позиции металлической подрешетки моноклинного акантита.

Несмотря на моноклинные смещения атомов S и Ag, некоторые атомные плоскости образующегося акантита остаются параллельными плоскостям аргентита:  $(100)_{P2_1/c} \parallel (220)_{Im\bar{3}m}$ ,  $(010)_{P2_1/c} \parallel (1\bar{1}0)_{Im\bar{3}m}$  и  $(001)_{P2_1/c} \parallel (221)_{Im\bar{3}m}$ . Однако вследствие моноклинных смещений параллельные плоскости акантита и аргентита, проходящие через одноименные атомы (например, атомы серебра), не совпадают друг с другом, а расположены на небольшом расстоянии. Другие плоскости, в частности, плоскость  $(0\bar{1}0)_{P2_1/c}$  акантита в результате смещений атомов направлена под углом примерно  $1.86^\circ$  к плоскости  $(\bar{3}13/2)_{Im\bar{3}m}$  аргентита.

Минимальная величина энергетического барьера для перескока иона  $\text{Ag}^+$  из атомного узла моноклинного акантита в атомный узел кубического аргентита в изученной гетеронаноструктуре  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$  равна около 410 мэВ.

**Благодарности.** Авторы благодарят Е. Ю. Герасимова за помощь в электронно-микроскопических и А. В. Чукина за помощь в высокотемпературных рентгеновских измерениях.

### ПРИЛОЖЕНИЕ

В данной работе в соответствии с рис. 1 для преобразования моноклинных (пр. гр.  $P2_1/c$ ) атомных координат  $(x_{mon}, y_{mon}, z_{mon})$  в кубические (пр. гр.  $Im\bar{3}m$ ) атомные координаты  $(x_{bcc}, y_{bcc}, z_{bcc})$  ОЦК-аргентита использовались следующие соотношения:

$$\begin{aligned}x_{bcc} &= x_{mon}/2 + y_{mon}, \\y_{bcc} &= x_{mon}/2 - y_{mon} + 1, \\z_{bcc} &= -x_{mon} + 2z_{mon} + 1.\end{aligned}$$

В литературе может использоваться другая взаимная ориентация элементарных ячеек акантита  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  и аргентита  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ .

### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Tang, Yu. Wang, H. Ye, C. Zhou, C. Yang, X. Li, H. Peng, F. Zhang, Y. Hou, and F. Teng, *Nanotechnol.* **24**, 355602 (2013).
2. C. Cui, X. Li, J. Liu, Y. Hou, Y. Zhao, and G. Zhong, *Nanoscale Res. Lett.* **10**, 431 (2015).
3. W. P. Lim, Z. Zhang, H. Y. Low, and W. S. Chin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 5685 (2004).
4. J. Yang and J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 4637 (2011).
5. G. X. Zhu and Z. Xu, *J. Amer. Chem. Soc.* **133**, 148 (2011).
6. S. I. Sadovnikov, E. A. Kozlova, E. Yu. Gerasimov, A. A. Rempel, and A. I. Gusev, *Int. J. Hydr. Energy* **42**, 25258 (2017).
7. S. Shen, Y. Zhang, Y. Liu, L. Peng, X. Chen, and Q. Wang, *Chem. Mater.* **24**, 2407 (2012).
8. L. Liu, S. Hu, Y.-P. Dou, T. Liu, J. Lin, and Y. Wang, *Beilstein J. Nanotechnol.* **6**, 1781 (2015).
9. C. H. Liang, K. Terabe, T. Hasegawa, R. Negishi, T. Tamura, and M. Aono, *Small* **1**, 971 (2005).
10. C. H. Liang, K. Terabe, T. Hasegawa, and M. Aono, *Nanotechnol.* **18**, 485202 (2007).
11. M. Morales-Masis, S. J. Molen, W. T. Fu, M. B. Hesselberth, and J. M. Ruitenbeek, *Nanotechnology* **20**, 095710 (2009).
12. Z. Xu, Y. Bando, W. Wang, X. Bai, and D. Golberg, *ACS Nano* **4**, 2515 (2010).
13. A. N. Belov, O. V. Pyatilova, and M. I. Vorobiev, *Adv. Nanoparticles* **3**, 1 (2014).
14. U. M. Jadhav, S. N. Patel, and R. S. Patil, *Res. J. Chem. Sci.* **3**, 69 (2013).
15. S. Xiong, B. Xi, K. Zhang, Y. Chen, J. Jiang, J. Hu, and H. C. Zeng, *Sci. Rep.* **3**, 2177 (2013).
16. C. Li, Y. Zhang, M. Wang, Y. Zhang, G. Chen, L. Li, D. Wu, and Q. Wang, *Biomaterials* **35**, 393 (2014).
17. C. Xiao, J. Xu, K. Li, J. Feng, J. Yang, and Yi Xie, *J. Amer. Chem. Soc.* **134**, 4287 (2012).
18. A. Eftekhari, V. J. Babu, and S. S. Ramakrishna, *Int. J. Hydr. Energy* **42**, 11078 (2017).
19. S. I. Sadovnikov and A. I. Gusev, *J. Mater. Chem. A* **5**, 17676 (2017).
20. 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).
21. S. I. Sadovnikov, A. A. Rempel, and A. I. Gusev, *Russ. Chem. Rev.* **87**, 303 (2018).
22. R. C. Sharma and Y. A. Chang, *Bull. Alloy Phase Diagrams* **7**, 263 (1986).
23. L. S. Ramsdell, *Amer. Mineralogist.* **28**, 401 (1943).
24. A. J. Frueh, *Z. Kristallographie* **110**, 136 (1958).
25. R. Sadanaga and S. Sueno, *Mineralog. J. Jpn.* **5**, 124 (1967).
26. T. Blanton, S. Misture, N. Dontula, and S. Zdzienycki, *Powd. Diffraction* **26**, 110 (2011).
27. S. I. Sadovnikov, A. I. Gusev, and A. A. Rempel, *Superlat. Microstr.* **83**, 35 (2015).
28. S. I. Sadovnikov, A. I. Gusev, and A. A. Rempel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 20495 (2015).
29. S. I. Sadovnikov, A. I. Gusev, and A. A. Rempel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 12466 (2015).
30. А. И. Гусев, С. И. Садовников, *ФТП* **50**, 694 (2016).
31. C. M. Perrott and N. H. Fletcher, *J. Chem. Phys.* **50**, 2344 (1969).
32. W. T. Thompson and S. N. Flengas, *Can. J. Chem.* **49**, 1550 (1971).

33. F. Grønvold and E. F. Westrum, *J. Chem. Therm.* **18**, 381 (1986).
34. S. I. Sadovnikov and A. I. Gusev, *J. Therm. Anal. Calor.* **131**, 1155 (2018).
35. С. И. Садовников, А. В. Чукин, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *ФТТ* **58**, 32 (2016).
36. A. I. Gusev and S. I. Sadovnikov, *Mater. Lett.* **188**, 351 (2017).
37. А. И. Гусев, С. И. Садовников, А. В. Чукин, А. А. Ремпель, *ФТТ* **58**, 246 (2016).
38. С. И. Садовников, А. И. Гусев, Патент РФ №2637710 С1 «Способ получения гетеронаноструктур  $Ag_2S/Ag$ », Бюлл. изобрет. №34 (2017), с. 1.
39. X'Pert HighScore Plus. Version 2.2e (2.2.5). © 2009 PANalytical B. V. Almedo, the Netherlands.
40. S. I. Sadovnikov, A. I. Gusev, A. V. Chukin, and A. A. Rempel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 4617 (2016).
41. S. I. Sadovnikov and E. Yu. Gerasimov, *Nanoscale Adv.* **1**, 1581 (2019).
42. C. L. Chen, Z. Hu, Y. Li, L. Liu, H. Mori, and Z. Wang, *Sci. Rep.* **6**, 19545 (2016).
43. С. И. Садовников, А. А. Ремпель, *ФТП* **53**, 958 (2019).
44. R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
45. Ю. Ю. Лурье, *Справочник по аналитической химии*, Химия, Москва (1989).
46. S. I. Sadovnikov, N. S. Kozhevnikova, V. G. Pushin, and A. A. Rempel, *Inorg. Mater.* **48**, 21 (2012).
47. С. И. Садовников, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *Письма в ЖЭТФ* **106**, 569 (2017).
48. D. Wang, L. Liu, Y. Kim, Z. Huang, D. Pantel, D. Hesse, and M. Alexe, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 243109 (2011).
49. S. Sun and D. Xia, *Sol. St. Ionics* **179**, 2330 (2008).
50. S. I. Sadovnikov and A. I. Gusev, *J. Nanopart. Res.* **18**, 277 (2016).
51. А. А. Валеева, С. З. Назарова, А. А. Ремпель, *Письма в ЖЭТФ* **101**, 276 (2015).
52. А. А. Валеева, К. А. Петровых, Х. Шретнер, А. А. Ремпель, *Неорган. Мат.* **51**, 1221 (2015).
53. А. А. Валеева, С. З. Назарова, А. А. Ремпель, *ФТТ* **58**, 747 (2015).