

# Преобразование акантит–аргентит в нанокристаллическом сульфиде серебра и наногетероструктура Ag<sub>2</sub>S/Ag

© А.И. Гусев, С.И. Садовников

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

E-mail: gusev@ihim.uran.ru

(Получена 23 сентября 2015 г. Принята к печати 1 октября 2015 г.)

Получены нанокристаллический сульфид серебра с моноклинной структурой акантита и наногетероструктура Ag<sub>2</sub>S/Ag. Методом высокотемпературной рентгеновской дифракции выполнено исследование *in situ* фазового превращения „акантит  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S–аргентит  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S“ в нанокристаллическом сульфиде серебра, уточнена кристаллическая структура аргентита и найдено, что концентрация вакантных узлов в металлической подрешетке аргентита превышает 92%. Рассмотрена модель резистивного переключателя, действие которого основано на обратимом превращении акантит–аргентит в гетероструктуре Ag<sub>2</sub>S/Ag.

## 1. Введение

Еще в 1833 г. Фарадей обнаружил, что фторид свинца и сульфид серебра имеют высокую ионную проводимость, сопоставимую с проводимостью металлов в широком диапазоне температур [1]. Он писал: „*I formerly described a substance, sulfuret of silver, whose conducting power was increased by heat; and I have since then met with another as strongly affected in the same way: this is fluoride of lead. When a piece of that substance, which had been fused and cooled, was introduced into the circuit of a voltaic battery, it stopped the current. Being heated, it acquired conducting powers.*...“ [2]. В отличие от металлов сульфид серебра Ag<sub>2</sub>S теряет ионную проводимость при охлаждении.

Значительно позднее стало известно, что сульфид серебра Ag<sub>2</sub>S имеет три полиморфные модификации [3]. Низкотемпературная моноклинная фаза  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S (акантит) существует при температурах  $\lesssim$  450 К. Аргентит  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S имеет объемноцентрированную кубическую (оцк) решетку и существует в температурном интервале  $T = 452$ –859 К. Высокотемпературная гранецентрированная кубическая (гцк) фаза  $\gamma$ -Ag<sub>2</sub>S стабильна при температурах от  $\sim$  860 К до температуры плавления. Все три фазы имеют разные типы проводимости.

Механизм проводимости аргентита  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S был предложен [4] на основе ранней структурной модели этой фазы [5]. Результаты [5] получены при изучении природного образца Ag<sub>2</sub>S методом рентгеновской дифракции.

Согласно [5], элементарная ячейка аргентита  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S имеет кубическую структуру и включает две формульные единицы Ag<sub>2</sub>S. Два атома серы S занимают кристаллографические позиции 2(*a*) и образуют оцк подрешетку. Первоначально предполагалось, что четыре атома серебра Ag статистически распределены по 42 позициям 6(*b*), 12(*d*) и 24(*h*), или же вероятности заполнения этих позиций равны 1/12, 1/8 и 1/12. Позднее вероятности заполнения позиций 6(*b*), 12(*d*) и 24(*h*) были приняты равными 2/9, 1/9 и 1/18 соответственно. Модель структуры аргентита  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S, предложенная в

работе [5], в значительной степени подобна модели структуры AgI [6,7]. Однако нейтронографическое изучение монокристалла AgI [8] показало, что распределение атомов серебра в нем нельзя описать случайным распределением, и потому модель [5] непригодна для оцк  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S.

Нейтронографическое исследование искусственного кристалла аргентита  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S подтвердило его кубическую структуру (пр. гр. № 229 —  $Im\bar{3}m$  ( $I4m\bar{3}2/m$ ) ( $O_h^9$ )), и уточнило распределение атомов Ag в решетке при температурах от 459 до 598 К [9]. Заметим, что изученный монокристалл  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S отличался большим двойникованием. Согласно [9], 4 атома серебра Ag статистически распределены по 18 позициям 6(*b*) и 12(*d*). Вероятности заполнения позиций 6(*b*) и 12(*d*) зависят от температуры. При температуре 459 К в элементарной ячейке на этих позициях находится 0.81 и 3.19 атомов Ag, при температуре 473 К — 0.66 и 3.34 атома Ag. При температуре 533 и 598 К все 4 атома серебра статистически распределены только на позициях 12(*d*).

Немногочисленные сведения о фазовом превращении акантит–аргентит до сих пор были получены только на объемных (bulk) образцах крупнозернистого сульфида серебра, а данные о кристаллической структуре аргентита не вполне надежны.

В настоящей работе впервые с помощью гидрохимического осаждения получена наногетероструктура Ag<sub>2</sub>S/Ag и методом высокотемпературной рентгеновской дифракции выполнено исследование *in situ* фазового превращения  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S– $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S в нанокристаллическом сульфиде серебра для уточнения кристаллической структуры аргентита  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S.

## 2. Эксперимент

Наногетероструктуру Ag<sub>2</sub>S/Ag и нанокристаллический сульфид серебра синтезировали химическим осаждением из водных растворов нитрата серебра AgNO<sub>3</sub>, сульфида натрия Na<sub>2</sub>S и цитрата натрия Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>  $\equiv$  Na<sub>3</sub>Cit.

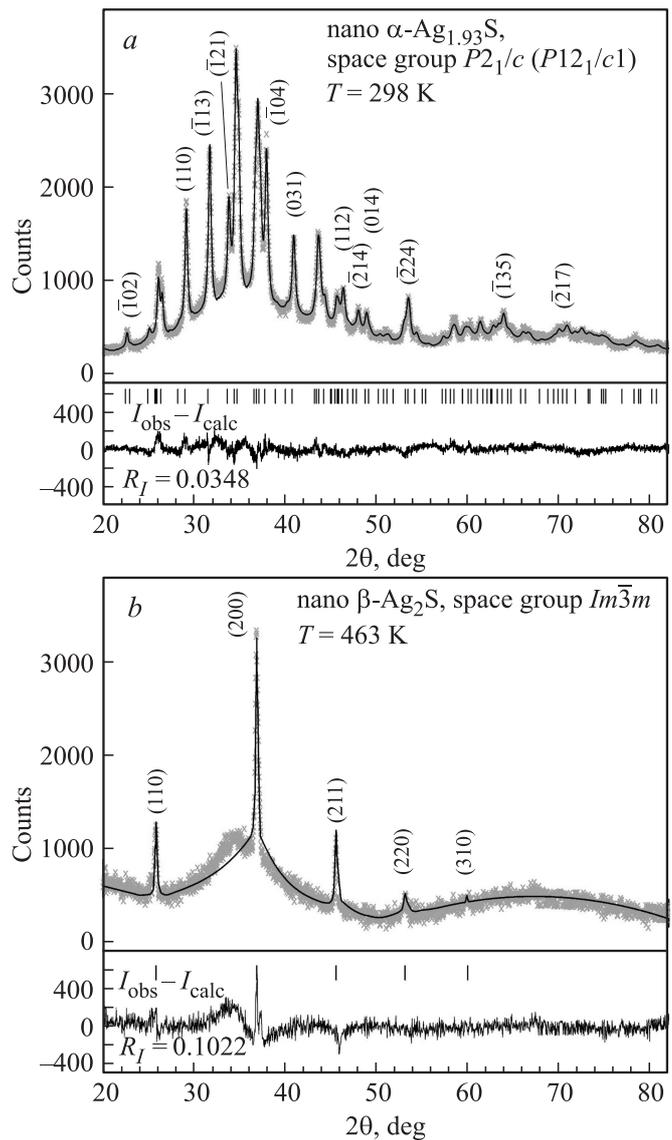
Методика синтеза нанокристаллического сульфида  $Ag_2S$  описана ранее [10]. Что касается гетероструктуры  $Ag_2S/Ag$ , то для ее получения использовали реакционные смеси с пониженной концентрацией сульфида натрия. В таких смесях наночастицы серебра  $Ag$  осаждаются одновременно с образованием сульфида  $Ag_2S$ , причем при определенных условиях синтеза наночастицы  $Ag$  и  $Ag_2S$  попарно объединяются в наноконпозиты  $Ag_2S/Ag$ . Цитрат натрия при синтезе наноконпозитов  $Ag_2S/Ag$  выполняет тройную роль. Во-первых, он является комплексообразующим и стабилизирующим агентом при осаждении наночастиц сульфида  $Ag_2S$ . Во-вторых,  $Na_3Cit$  абсорбируется на наночастицах серебра, препятствуя их агломерации. В-третьих, цитрат натрия участвует в фотохимической реакции, в результате которой происходит восстановление серебра на поверхности наночастицы  $Ag_2S$  и образование наногетероструктуры  $Ag_2S/Ag$ .

Рентгеновское исследование выполняли *in situ* на дифрактометре X'Pert PRO MPD (Panalytical) с печью Anton Paar HTK-1200 Oven при пошаговом нагреве и охлаждении в области температур 298–503 К. Наиболее детально при температурах  $T = 423, 433, 443, 453, 463$  и  $473$  К изучали изменение кристаллической структуры в области обратимого перехода „акантит  $\alpha-Ag_2S$ –аргентит  $\beta-Ag_2S$ “. Измерения проводили в  $CuK_{\alpha 1,2}$ -излучении в интервале углов  $2\theta = 20-82^\circ$  с шагом  $\Delta(2\theta) = 0.026^\circ$  и временем сканирования 200 с в точке. Дифрактометр X'Pert PRO MPD оборудован позиционно-чувствительным быстродействующим твердотельным секторным детектором PIXCEL, который измеряет интенсивность отражения не в отдельной точке, как обычный детектор, а в диапазоне углов  $2\theta$  шириной  $3.154^\circ$ . Это позволило существенно сократить время съемки дифрактограмм без потери качества. Синтезированные нанопорошки исследовали также на дифрактометрах Shimadzu XRD-7000 и STADI-P (STOE) в  $CuK_{\alpha 1}$ -излучении в интервале углов  $2\theta = 20-95^\circ$  с шагом  $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$  и временем сканирования 10 с в точке. Определение параметров кристаллической решетки и окончательное уточнение структуры синтезированных порошков сульфида серебра проводили с помощью программного пакета X'Pert Plus [11].

Коллоидные наночастицы  $Ag_2S$  и наногетероструктуры  $Ag_2S/Ag$  изучали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) на микроскопе JEOL JEM-2010 с решеточным разрешением 0.14 нм. Элементный химический состав наночастиц  $Ag_2S$  и  $Ag_2S/Ag$  изучали на этом же микроскопе с помощью энергодисперсионного спектрометра Phoenix (EDAX) с Si(Li)-детектором, имеющем разрешение по энергии 130 эВ. Для исследования наночастиц коллоидные растворы наносили на медную сетку.

### 3. Превращение акантит–аргентит

Анализ дифракционных данных, полученных при температуре не выше 433 К, показал, что в этой области



**Рис. 1.** Рентгенограммы нанокристаллического сульфида серебра при 298 (a) и 463 К (b). Приведены разностные кривые экспериментального и расчетного спектров  $I_{obs} - I_{calc}$  и указаны среднеквадратичные отклонения  $R_I$ .

температур нанокристаллический сульфид серебра имеет моноклинную структуру (пр. гр.  $P2_1/c$ ) типа акантита, является нестехиометрическим и имеет приблизительный состав  $Ag_{1.93}S$  (рис. 1, a), как было определено ранее [10]. Средний размер областей когерентного рассеяния в моноклинном сульфиде серебра, оцененный по уширению  $\beta(2\theta)$  не перекрывающихся дифракционных отражений  $(\bar{1}02)$ ,  $(110)$ ,  $(\bar{1}13)$ ,  $(\bar{1}04)$ ,  $(031)$  и  $(014)$ , равен  $\sim 40$  нм.

Структуру высокотемпературной фазы сульфида серебра определяли с использованием рентгенограмм, снятых при температурах 463 и 503 К. Уточнение структуры высокотемпературной фазы проводили с использованием модели [5] в трех вариантах (полно-

Уточненная кристаллическая структура кубического арсенида  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ , пр. гр. № 229 —  $Im\bar{3}m$  ( $I4m\bar{3}2/m$ ) ( $O_h^9$ ), при 503 К:  $Z = 2$ ,  $a = b = c = 0.4874(1)$  нм

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты			Степень заполнения	$B_{\text{iso}} \cdot 10^{-4}$ , пм <sup>2</sup>
		$x$	$y$	$z$		
Ag1	6( $b$ )	0	0.5	0.5	0.0978(7)	0.50
Ag2	48( $j$ )	0	0.3306(5)	0.4122(7)	0.0711(0)	0.50
S	2( $a$ )	0	0	0	1.00(0)	0.50

Примечание.  $B_{\text{iso}}$  — параметр атомного смещения в изотропном приближении.

стью статистическое распределение 4 атомов Ag по 42 позициям 6( $b$ ), 12( $d$ ) и 24( $h$ ) и распределение с вероятностями заполнения позиций 6( $b$ ), 12( $d$ ) и 24( $h$ ) атомами Ag, равными 1/12, 1/8, 1/12 или 2/9, 1/9, 1/18), а также модели [9]. Анализ экспериментальных данных показал, что модели [5] и [9] не реалистичны. Улучшенная обработка была достигнута при дополнительном учете беспорядка в виде смещения атомов Ag из позиций 12( $d$ ) в узлы 48( $j$ ) и уточнения степени заполнения позиций 6( $b$ ) и 48( $j$ ) (рис. 1,  $b$ ). Таким образом, сульфид серебра при температуре выше 433 К содержит одну фазу с кубической (пр. гр.  $Im\bar{3}m$ ) структурой типа арсенида  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ , в которой атомы серебра статистически размещены на позициях 6( $b$ ) и 48( $j$ ) (см. таблицу). Средний размер областей когерентного рассеяния в нанокристаллическом кубическом сульфиде серебра равен  $\sim (60-70)$  нм.

Из результатов рентгеновских измерений следует, что изотропный коэффициент линейного термического расширения нанокристаллического арсенида с ростом температуры от 300 до 440 К увеличивается от  $\sim 22 \cdot 10^{-6}$  до  $\sim 25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Средний коэффициент линейного термического расширения арсенида  $\alpha_{\text{арг}}$  при увеличении температуры от 443 до 623 К уменьшается от  $\sim 54 \cdot 10^{-6}$  до  $\sim 43 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . В литературе сведения о коэффициентах термического расширения нанокристаллического арсенида, а также арсенида с любым размером зерен отсутствуют.

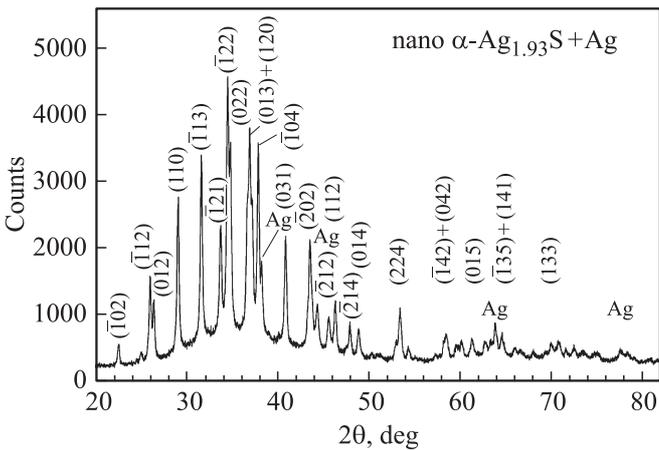
Обращает на себя внимание очень малая степень заполнения позиций 6( $b$ ) и 48( $j$ ) атомами серебра в арсениде  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ . Структура с такими малыми степенями заполнения может быть устойчива только при чрезвычайно большой подвижности атомов (ионов) Ag. Поскольку количество ионов  $\text{Ag}^+$  в арсениде  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  гораздо меньше числа узлов катионной подрешетки, то существенный позиционный беспорядок в расположении ионов  $\text{Ag}^+$  и гигантская ( $> 92\%$ ) концентрация вакантных узлов облегчают вероятность перескока катионов и обеспечивают суперионную проводимость фазы  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ . Заметим, что в структурных моделях [5] и [9] арсенида концентрация вакантных узлов составляет  $< 90$  и  $< 78\%$  соответственно. В общем случае металлическую подрешетку арсенида  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  можно рассматривать как анизотропную сильно взаимодействующую кулоновскую жидкость из катионов  $\text{Ag}^+$ , которые диффундируют

под действием эффективного потенциала оцк анионной решетки. Можно полагать, что диффузия атомов серебра в арсениде осуществляется по вакансионному механизму, когда атом (ион) Ag прыжком переходит в незанятый узел.

Вакантные узлы, особенно 48( $j$ ), расположены очень близко друг к другу. С учетом ионных радиусов серебра и серы размещение иона  $\text{Ag}^+$  в одном из узлов металлической подрешетки делает невозможным заполнение ближайшего соседнего узла этой подрешетки другим ионом серебра. Действительно, межатомные расстояния в кубическом арсениде таковы, что при наличии иона серебра в узле 6( $b$ ) другой ион  $\text{Ag}^+$  может занимать один из узлов 48( $j$ ), находящийся лишь в 3-й или 4-й координационной сфере на расстоянии 0.2953 или 0.2981 нм от узла 6( $b$ ). Если ион  $\text{Ag}^+$  занимает один из узлов 48( $j$ ), то другой ион  $\text{Ag}^+$  может находиться в узле 48( $j$ ), расположенном на расстоянии не менее 0.2511 нм от первого узла, т.е. не ближе, чем в 12-й координационной сфере.

#### 4. Наногетероструктура $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$

Изменение условий осаждения и концентраций реагентов позволило синтезировать нанокристаллический композит  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$ . На рис. 2 показана рентгенограмма двухфазной системы ( $\text{Ag}_2\text{S} + \text{Ag}$ ), содержащей сульфид серебра и металлическое серебро. Уширение дифракционных отражений свидетельствует о наноразмерном состоянии обеих фаз. Действительно, по данным HRTEM размеры наночастиц  $\text{Ag}_2\text{S}$  и Ag равны 45–50 и 20 нм соответственно. Наночастицы  $\text{Ag}_2\text{S}$  и Ag находятся в непосредственном контакте, образуя наногетероструктуру (рис. 3). В наночастице Ag отчетливо наблюдается микродвойникование в направлении плоскостей (111). Выполненное фурье-преобразование HRTEM-изображения наночастицы серебра подтверждает наблюдаемое двойникование. По данным EDAX-анализа наночастица содержит только серебро, присутствуют также линии от медной сетки, на которой находились наночастицы во время исследования. Межплоскостные расстояния, наблюдаемые для наночастиц сульфида серебра, соответствуют моноклинному арсениду; зона матрицы имеет ось [100] (пр. группа  $P1_1/c$ ).



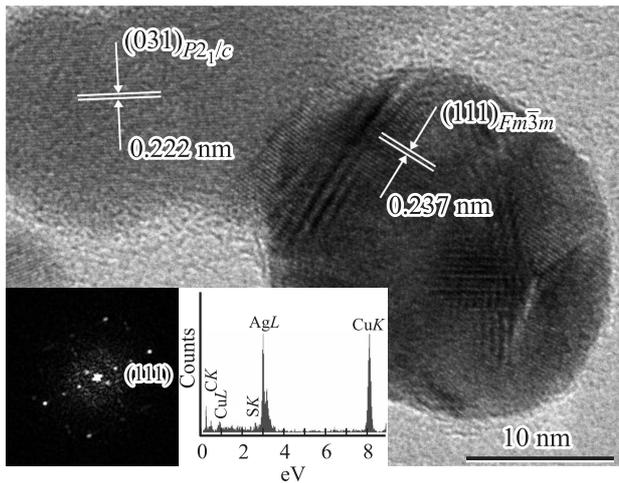
**Рис. 2.** Рентгенограмма двухфазной системы, содержащей моноклинный (пр. гр.  $P2_1/c$ ) сульфид серебра  $Ag_2S$  и кубическое (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) металлическое серебро Ag. Уширение дифракционных отражений свидетельствует о наноразмерном состоянии обеих фаз.

пик смещается в длинноволновую область вплоть до  $\sim 480$  нм. Второй пик соответствует наночастицам серебра и при увеличении их размера тоже сдвигается от  $\sim 520$  до  $\sim 600$  нм [14]. Увеличение размера наночастиц  $Ag_2S$  и Ag приводит к некоторому росту относительной интенсивности пиков поглощения.

Полученная наногетероструктура  $Ag_2S/Ag$  объединяет ионный и электронный проводники. Гетероструктуры такого типа, содержащие нановолокна Ag и  $Ag_2S$  или пленку серебра с нанокластерами  $Ag_2S$ , рассматриваются как потенциальная основа для создания биосенсоров [14], резистивных переключателей и энергонезависимых (nonvolatile) устройств памяти [15–17]. Резистивные переключатели такого рода состоят из суперионного проводника, находящегося между двумя металлическими электродами. В случае гетероструктур  $Ag_2S/Ag$  одним из электродов является серебро, вторым электродом могут быть такие металлы, как Pt, Au, W.

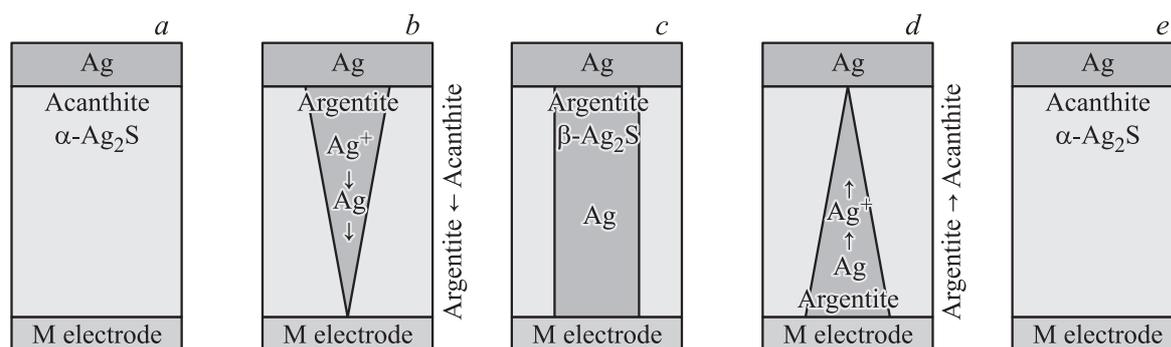
В настоящей работе гетероструктуры  $Ag_2S/Ag$  получены простым методом гидрохимического осаждения и образованы наночастицами  $Ag_2S$  и Ag. Осаждение гетероструктур  $Ag_2S/Ag$  на подложку, покрытую тонким проводящим металлическим слоем, позволит сформировать структуру, которая может работать как резистивный переключатель. Основой действия переключателя является фазовое превращение непроводящего акантита  $\alpha-Ag_2S$  в обладающий суперионной проводимостью аргентит  $\beta-Ag_2S$ . Переход в состояние с высокой проводимостью обусловлен скачкообразным разупорядочением катионной подрешетки. В работах [18,19] показано, что высокопроводящее состояние кристалла может быть достигнуто путем индуцированного электрическим полем „плавления“ катионной подрешетки, происходящего без нагрева кристалла. Применительно к нанокристаллическому сульфиду серебра такое превращение в результате приложения внешнего электрического поля подтверждено авторами [15,16]. Эффект индуцированного полем скачкообразного разупорядочения дает возможность реализовать суперионное состояние сульфида серебра при комнатной температуре, что открывает возможности его практического использования.

Схема работы переключателя на основе сульфида серебра показана на рис. 4. Исходной фазой сульфида серебра является непроводящий акантит  $\alpha-Ag_2S$  (рис. 4, a). В результате приложения электрического поля к электродам из Ag и металла M катионы  $Ag^+$  начинают двигаться к отрицательно заряженному электроду и во время перемещения восстанавливаются до атомов Ag, при этом акантит начинает превращаться в аргентит  $\beta-Ag_2S$  и возникает проводящий канал (рис. 4, b). Непрерывный проводящий канал, сформированный из аргентита  $\beta-Ag_2S$  и серебра Ag, сохраняется при отключении внешнего поля, что можно рассматривать как эффект памяти (рис. 4, c). Если к переключателю приложить отрицательное (обратное) напряжение, то нанокристаллы Ag начинают растворяться в аргентите, катионы  $Ag^+$  двигаются к аноду, аргентит снова превращается в исходный



**Рис. 3.** 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; в левом нижнем углу показаны дифракционная картина, полученная фурье-преобразованием HRTEM-изображения наночастицы серебра, и EDAX-анализ этой наночастицы Ag. Наблюдаемые межплоскостные расстояния 0.222 и 0.237 нм совпадают с расстояниями между атомными плоскостями (031) моноклинного акантита и (111) кубического серебра соответственно.

В спектрах ультрафиолетового–видимого диапазона коллоидных растворов наноструктур  $Ag_2S/Ag$  наблюдаются два пика поглощения: узкий пик при  $\sim (320-340)$  и широкий интенсивный пик при  $\sim (520-600)$  нм. Первый из них соответствует наночастицам  $Ag_2S$  [12]. Положение этого пика сильно зависит от размера частиц: по данным [13], для частиц  $Ag_2S$  размером  $\sim 500$  нм



**Рис. 4.** Схема работы переключателя на основе  $\text{Ag}_2\text{S}$ : *a* — исходный непроводящий акантит  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ ; *b* — возникновение проводящего канала в результате приложения внешнего электрического поля, вызывающего превращение акантита в аргентит  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ ; *c* — непрерывный проводящий канал из аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  и Ag; *d* — разрушение проводящего канала в результате приложения отрицательного напряжения и превращения аргентита в исходный акантит; *e* — исчезновение проводящего канала из-за образования непроводящего акантита и выключение переключателя. М — металлический электрод.

акантит и проводящий канал разрушается (рис. 4, *d*). Из-за образования непроводящего акантита проводящий канал исчезает, переключатель приходит в исходное состояние, происходит выключение (рис. 4, *e*). Если снова приложить положительное напряжение, то разрушенный проводящий канал восстанавливается благодаря появлению аргентита и формированию Ag. По данным [15,17], в зависимости от металла, используемого в качестве второго электрода, величина пульсирующего напряжения, достаточного для включения–выключения, составляет от  $\pm 1$  до  $\pm 10$  В.

## 5. Заключение

Уточнение кристаллической структуры аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  показало, что в его элементарной ячейке атомы Ag статистически размещены на позициях  $6(b)$  и  $48(j)$  с вероятностями  $\sim 0.098$  и  $\sim 0.071$ , а концентрация вакантных узлов катионной подрешетки превышает 92%. Предложена модель резистивного переключателя, действие которого основано на индуцированном электрическим полем обратимом превращении акантит–аргентит в гетероструктуре  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$ .

Авторы благодарят А.В. Чукина и Е.Ю. Герасимова за помощь в структурных исследованиях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-23-00025) в ИХТТ УрО РАН.

## Список литературы

- [1] M. Faraday. Phil. Trans. Royal Soc. London, **123**, 507 (1833).
- [2] M. Faraday. Phil. Trans. Royal Soc. London, **128**, 83 (1838).
- [3] R.S. Sharma, Y.A. Chang. Bull. Alloy Phase Diagrams, **7**, 263 (1986).

- [4] H. Okazaki. J. Phys. Soc. Jpn., **23**, 355 (1967).
- [5] P. Rahlfs. Zeitschrift Phys. Chemie B, **31**, 157 (1936).
- [6] L.W. Strock. Zeitschrift Phys. Chemie B, **25**, 411 (1934).
- [7] L.W. Strock. Zeitschrift Phys. Chemie B, **31**, 132 (1936).
- [8] R.J. Cava, F. Reidinger, B.J. Wuensch. Sol. St. Commun., **24**, 411 (1977).
- [9] R.J. Cava, F. Reidinger, B.J. Wuensch. J. Solid State Chem., **31**, 69 (1980).
- [10] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.A. Rempel. Phys. Chem. Chem. Phys., **17**, 12 466 (2015).
- [11] X'Pert Plus Version 1.0. Program for Crystallography and Rietveld Analysis (Philips Analytical B. V. ©1999 Koninklijke Philips Electronics N. V.).
- [12] X.-F. Qian, J. Yin, S. Feng, S.-H. Liu, Z.-K. Zhu. J. Mater. Chem., **11**, 2504 (2001).
- [13] L. Lyu, M.H. Huang. Chem. Asian J., **8**, 1847 (2013).
- [14] B. Liu, Z. Ma. Small, **7**, 1587 (2011).
- [15] C.H. Liang, K. Terabe, T. Hasegawa, M. Aono. Nanotechnology, **18**, 485 202 (2007).
- [16] D. Wang, L. Liu, Y. Kim, Z. Huang, D. Pantel, D. Hesse, M. Alexe. Appl. Phys. Lett., **98**, 243 109 (2011).
- [17] A.N. Belov, O.V. Pyatlova, M.I. Vorobiev. Adv. Nanoparticles, **3**, 1 (2014).
- [18] Ю.И. Харкац. ФТТ, **23** (7), 2190 (1981).
- [19] Ю.Я. Гуревич, Ю.И. Харкац. УФН, **136**, 693 (1982).

Редактор Л.В. Шаронова

## **Acanthite—argentite transformation in nanocrystalline silver sulfide and Ag<sub>2</sub>S/Ag nanoheterostructure**

*A.I. Gusev, S.I. Sadovnikov*

Institute of Solid State Chemistry,  
Ural Division of Russian Academy of Sciences,  
620990 Ekaterinburg, Russia

**Abstract** Nanocrystalline silver sulfide with a monoclinic structure of the acanthite type and Ag<sub>2</sub>S/Ag nanoheterostructures have been synthesized. The „ $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S (acanthite)— $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S (argentite)“ phase transformation in nanocrystalline silver sulfide was studied *in situ* by high-temperature X-ray diffraction. Crystal structure of argentite was refined and it was found that the concentration of vacant sites in the metal sublattice of argentite exceeded 92%. The model for the resistive switch action based on a reversible transformation acanthite—argentite in Ag<sub>2</sub>S/Ag heterostructure was proposed.