

Ориентационные соотношения при структурном превращении моноклинной и кубической фаз в сульфиде серебра

© С.И. Садовников, А.А. Ремпель

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

E-mail: sadovnikov@ihim.uran.ru

Поступила в Редакцию 25 июля 2018 г.

В окончательной редакции 13 февраля 2019 г.

Принята к публикации 25 февраля 2019 г.

На основе экспериментальных данных по высокотемпературной рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения сульфида серебра определены ориентационные соотношения между низкотемпературным моноклинным полупроводниковым акантитом α -Ag₂S и высокотемпературным объемноцентрированным аргентитом β -Ag₂S. Установлено, что в отличие от акантита в кубическом аргентите возможные расстояния между атомами серебра слишком малы для того, чтобы позиции металлической подрешетки были заняты атомами Ag с вероятностью, равной 1. Показано, что атомные плоскости (010) и (001) акантита параллельны плоскостям (1 $\bar{1}$ 0) и (221) аргентита соответственно. Найденные ориентационные соотношения между акантитом и аргентитом важны для понимания физического действия гетеронаноструктуры Ag₂S/Ag, рассматриваемой как потенциальная основа для создания резистивных переключателей и энергонезависимых (nonvolatile) устройств памяти.

Ключевые слова: сульфид серебра, фазовый переход, взаимная ориентация акантит, аргентит.

DOI: 10.21883/FTP.2019.07.47874.8964

1. Введение

Сульфид серебра Ag₂S имеет три основные полиморфные модификации: моноклинный акантит α -Ag₂S, объемноцентрированный кубический (ОЦК) аргентит β -Ag₂S и высокотемпературный гранецентрированный кубический (ГЦК) сульфид γ -Ag₂S [1]. Кристаллические структуры моноклинного (пр. гр. $P2_1/c$) акантита α -Ag₂S и ОЦК (пр. гр. $Im\bar{3}m$) аргентита β -Ag₂S первоначально были определены на минеральных образцах авторами работ [2,3] и позднее уточнены на синтезированных образцах в работах [4–9]. Согласно [8], нанокристаллический сульфид серебра с размером частиц менее 60 нм тоже имеет моноклинную (пр. гр. $P2_1/c$) структуру типа акантита, но содержит небольшое количество вакансий в подрешетке серебра и имеет нестехиометрический состав Ag_{1.93}S.

В равновесных условиях при охлаждении аргентита β -Ag₂S ниже температуры 450 К происходит полиморфный фазовый переход с образованием полупроводникового моноклинного акантита α -Ag₂S [9]. Это превращение сопровождается искажением ОЦК подрешетки атомов S до моноклинной подрешетки. Атомы Ag, статически размещенные на позициях $6(b)$ и $48(j)$ ОЦК структуры аргентита [4,7,9], концентрируются на позициях моноклинной структуры акантита и заполняют их с вероятностью, близкой к 1.

По данным дифференциального термического и дифференциального термогравиметрического (ДТА-ДТГ) анализа и калориметрических измерений [7,10–12], фазовое превращение акантита α -Ag₂S в аргентит происходит при температуре $T_{\text{trans}} \sim 449$ –452 К, энталь-

пия ΔH_{trans} фазового превращения α -Ag₂S– β -Ag₂S равна $\sim 4.0 \pm 0.5$ кДж·моль⁻¹.

Согласно [2,13], структуру акантита α -Ag₂S можно рассматривать как результат искажения ОЦК подрешетки атомов серы S в структуре аргентита β -Ag₂S. Действительно, элементарная ячейка моноклинного (пр. гр. $P2_1/c$) акантита α -Ag₂S, предложенная в работе [2], 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 работе [9] показано, что обратимое превращение „акантит–аргентит“ играет важную роль в действии гетеронаноструктуры Ag₂S/Ag как потенциального резистивного переключателя. Однако ориентационные соотношения между этими двумя фазами сульфида серебра не были выяснены.

В связи с этим в настоящей работе методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения проведено *in situ* наблюдение фазового перехода „акантит α -Ag₂S–аргентит β -Ag₂S“ в сульфиде серебра и определены ориентационные соотношения между акантитом и аргентитом.

2. Образцы и экспериментальные методы

Для определения структуры акантита и аргентита и ориентационных соотношений между этими фазами использовали крупно- и нанокристаллический порошок сульфида серебра со средним размером частиц ~ 850

Таблица 1. Кристаллические структуры моноклинного нанопорошка α -Ag_{1.93}S со структурой акантита и размером частиц ~ 45 нм при 300 К [8] и кубического сульфида серебра β -Ag₂S со структурой аргентита при 503 К [7,9,13]

Фаза и ее пр. гр.	Параметры ячейки (нм)	Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты			Степень заполнения
				x/a	y/b	z/c	
α -Ag _{1.93} S ($P2_1/c$) * $Z = 4$	$a = 0.4234(3)$ $b = 0.6949(3)$ $c = 0.9549(5)$ $\beta = 125.43^\circ$	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
β -Ag ₂ S ($Im\bar{3}m$) $Z = 2$	$a = 0.4874(1)$	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.

и ~ 50 нм соответственно. Методики синтеза порошков сульфида серебра описаны ранее [13,14].

Кристаллическую структуру синтезированных порошков сульфида серебра исследовали на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в $\text{CuK}\alpha_1$ -излучении в интервале углов $2\theta = 20\text{--}95^\circ$ с шагом $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$ и временем экспозиции 10 с в каждой точке. Методика высокотемпературного *in situ* рентгеновского исследования, выполненного на дифрактометре X'Pert PRO MPD (Panalytical) с печью Anton Paar HTK-1200 Oven, описана в [9,13].

Определение параметров кристаллической решетки и окончательное уточнение структуры синтезированных порошков сульфида серебра проводили с помощью программного пакета X'Pert HighScore Plus [15].

Наблюдение за изменением кристаллической структуры при фазовом переходе α -Ag₂S (акантит)– β -Ag₂S (аргентит) проводили 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 Ag₂S наносили на медную сетку. Нагрев наночастиц Ag₂S осуществляли непосредственно в электронном микроскопе, регулируя энергию электронного пучка. Ранее [13] методом сканирующей электронной микроскопии удалось визуализировать динамику фазового 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.

3. Ориентационные соотношения между акантитом и аргентитом

Количественный анализ рентгенограмм крупнокристаллического порошка сульфида серебра при 300 и 503 К [13] и рентгенограмм нанопорошка сульфида серебра при 300 и 463 К, полученных нами ранее в работах [8,13], и сравнение их с данными [6,8] показали, что рентгенограммы крупно- и нанокристаллического

порошков, снятые при 300 К, содержат набор дифракционных отражений моноклинного (пр. гр. $P2_1/c$) акантита α -Ag₂S. Моноклинные крупно- и нанокристаллический сульфиды серебра имеют состав Ag₂S и Ag_{1.93}S соответственно. В моноклинной (пр. гр. $P2_1/c$) фазе сульфида серебра атомы серы S полностью занимают позиции 4(e).

Уточнение рентгенограммы крупнокристаллического сульфида серебра, полученной при температуре 503 К, показало, что при этой температуре крупнокристаллический сульфид серебра содержит одну фазу с кубической (пр. гр. $Im\bar{3}m$) структурой типа аргентита β -Ag₂S [13]. Согласно высокотемпературным рентгеновским данным, элементарная ячейка аргентита β -Ag₂S включает две формульные единицы Ag₂S. 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 48(j) с вероятностями заполнения ~ 0.0978 и ~ 0.0711 соответственно. Сопоставление кристаллических структур моноклинного акантита и кубического аргентита представлено в табл. 1.

В целом рентгеновское *in situ* исследование сульфида серебра обнаружило только акантит при $T \leq 433$ К и только аргентит при $T > 453$ К. Никакие другие фазы не обнаружены. С учетом этого и данных [7,9–13] при нагреве моноклинного акантита α -Ag₂S до температуры $\sim 449\text{--}450$ К происходит полиморфный фазовый переход с образованием ОЦК аргентита β -Ag₂S.

Схема смещений атомов S из ОЦК подрешетки аргентита и моноклинно искаженная подрешетка атомов S, построенная с учетом координат атомов серы в моноклиной (пр. гр. $P2_1/c$) фазе α -Ag₂S (см. табл. 1), показана на рис. 1. В результате смещений атомов S из ОЦК позиций 2(a) решетки аргентита возникают моноклинные трансляции **a**, **b** и **c**, направление которых можно представить как комбинации базисных трансляций ОЦК решетки аргентита: **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 $2a_{bcc}$. Для объяснения этого рассмотрим межатомные расстояния в аргентите.

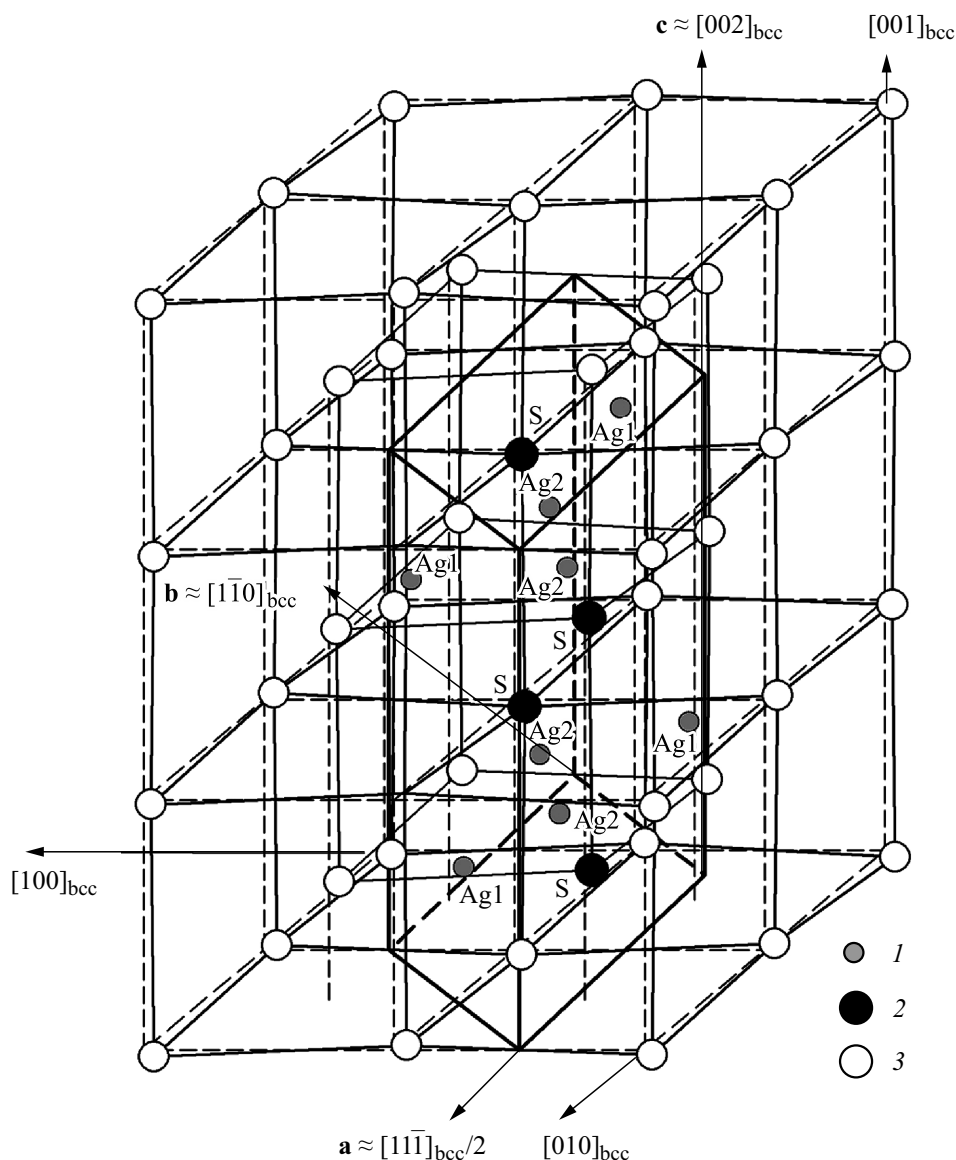


Рис. 1. Схема смещений атомов S из положений ОЦК подрешетки аргентита и размещение атомов S в моноклинном акантите. Контуры решетки кубического аргентита показаны пунктиром, искаженная из-за смещений атомов S решетка аргентита показана сплошной линией. Моноклинная (пр. гр. $P2_1/c$) элементарная ячейка акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ показана толстой сплошной линией. (1) и (2) — атомы Ag и S, расположенные в моноклинной элементарной ячейке акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$, (3) — атомы S, расположенные вне моноклинной элементарной ячейки.

В табл. 2 с учетом найденных периода решетки и координат атомов серебра и серы в аргентите (см. табл. 1) приведены рассчитанные межатомные (межузельные) расстояния для разных координационных сфер (КС) кристаллической структуры кубического (пр. гр. $Im\bar{3}m$) аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$. Поскольку степень заполнения узлов металлической подрешетки атомами серебра очень мала, более правильно говорить о расстояниях между узлами, на которых могут находиться атомы Ag.

Использование найденных данных по температурным зависимостям параметров кристаллических решеток моноклинного акантита и кубического аргентита [14] позволяет оценить величину межатомных расстояний в этих фазах при сопоставимых температурах, близких

к температуре T_{trans} превращения „акантит–аргентит“. В кристаллической решетке моноклинного акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ при температуре 433 К наименьшие расстояния между атомами S и Ag1 лежат в интервале от 0.2516 до 0.3066 нм, атомами S и Ag2 — от 0.2562 до 0.2950 нм. Расстояние между атомами Ag1 и Ag1 в акантите $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ при 433 К равно 0.3353 нм, наименьшие расстояния между атомами Ag1 и Ag2 лежат в интервале от 0.3087 до 0.3205 нм. Радиус иона Ag^+ равен ~ 0.126 нм [16]. С учетом этого ясно, что атомы (ионы) серебра в моноклинном акантите находятся на достаточно больших расстояниях друг от друга и поэтому занимают свои кристаллографические позиции с вероятностью, равной 1.

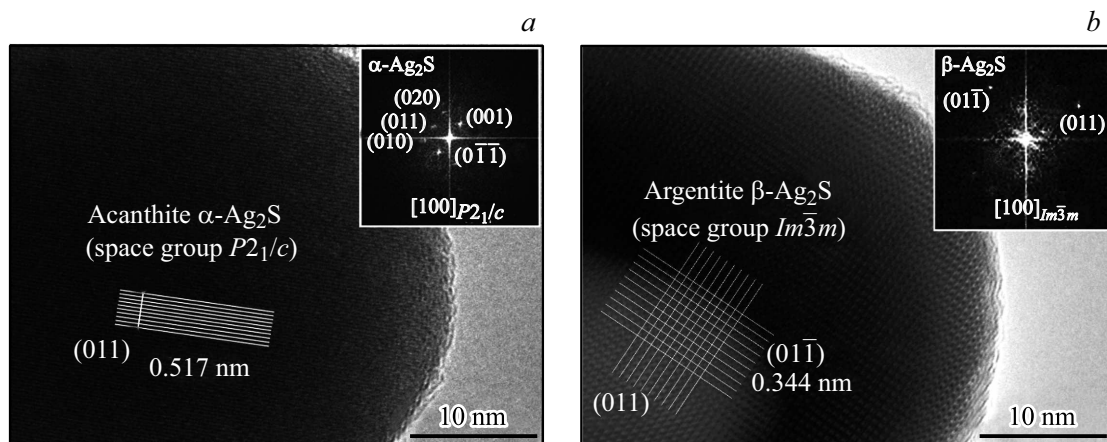


Рис. 2. HRTEM-изображения наночастиц сульфида серебра: *a* — межплоскостное расстояние 0.517 нм, наблюдаемое до нагрева, соответствует моноклинному сульфиду серебра со структурой акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$; *b* — межплоскостное расстояние 0.344 нм, наблюдаемое после нагрева, соответствует кубическому сульфиду серебра со структурой аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$. На вставках показаны картины электронной дифракции, полученные фурье-преобразованием (FFT) HRTEM-изображений.

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 453 К равен 0.4861 нм. В кристаллической решетке кубического аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ при температуре 453 К возможные наименьшие расстояния между атомами Ag1 и Ag1 равны 0.2431 нм, между атомами Ag1 и Ag2 лежат в интервале от 0.0927 до 0.3256 нм, между атомами Ag2 и Ag2 составляют от 0.0561 до 0.3002 нм. Узлы подре-

Таблица 2. Межатомные (межузельные) расстояния d в кубическом (пр. гр. $Im\bar{3}m$) аргентите $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ при температуре 453 К

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

Примечание. *КС — координационная сфера.

шетки серебра, особенно 48(*j*), расположены настолько близко друг к другу, что размещение иона Ag^+ в одном из них делает невозможным заполнение ближайшего соседнего узла другим ионом серебра, так как диаметр иона Ag^+ 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 4 или 5 координационной сфере на расстоянии 0.2945 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. не ближе чем в 14 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 1. 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 4 атома серебра находятся в непрерывном движении по 54 возможным для них кристаллографическим позициям. Именно это непрерывное движение атомов Ag обеспечивает стабильность кристаллической решетки кубического аргентита и его суперионную проводимость.

В акантите вследствие моноклинного искажения решетки атомы (ионы) серебра находятся на достаточно больших (больше, чем в аргентите) расстояниях друг от друга и поэтому занимают свои кристаллографические позиции 4(*e*) с вероятностью, близкой к 1.

Синтезированный моноклинный нанопорошок $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ в микроскопе JEOL JEM-2010 нагревали электронным пучком. Нагрев наночастиц сульфида серебра до разных температур проводили, регулируя энергию электронно-

го пучка. При нагреве наночастицы Ag_2S от комнатной температуры до ~ 450 К сохраняется моноклинная структура с увеличением периодов решетки. Нагрев до $455\text{--}460$ 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. При температуре ниже ~ 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. 2), подтверждают образование аргентита.

HRTEM-изображение наночастицы сульфида серебра до радиационного нагрева представлено на рис. 2, а. На верхней вставке показана картина электронной дифракции, полученная фурье-преобразованием (Fast Fourier Transform (FFT)) этого изображения. На рис. 2, а 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 Ag_2S при комнатной температуре. Выделенная область электронной дифракции содержит пятна (001) , (010) , (011) и (020) (рис. 2, а), 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 температура перехода T_{trans} , показано на рис. 2, б. На вставке представлена картина электронной дифракции, полученная Фурье-преобразованием этого HRTEM-изображения. Дифракционные пятна на картине электронной дифракции (рис. 2, б) имеют кристаллографические индексы (011) и $(01\bar{1})$ кубического (пр. гр. $Im\bar{3}m$) аргентита и наблюдаются вдоль оси зоны $[100]$ кубического аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$.

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 объемноцентрированной (пр. гр. $Im\bar{3}m$) решетки аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$. При превращении акантита в аргентит атомные акантита плоскости $(010)_{P2_1/c} \parallel (020)_{P2_1/c}$ и $(001)_{P2_1/c}$ преобразуются в плоскости $(1\bar{1}0)_{Im\bar{3}m}$ и $(221)_{Im\bar{3}m}$ аргентита. Между этими плоскостями акантита и аргентита выполняются следующие ориентационные соотношения: $(010)_{P2_1/c} \parallel (1\bar{1}0)_{Im\bar{3}m}$, $(020)_{P2_1/c} \parallel (1\bar{1}0)_{Im\bar{3}m}$ 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 $(0\bar{1}1)_{P2_1/c}^d$ акантита без учета смещений атомов из позиций решетки аргентита параллельна плоскости $(\bar{3}13/2)_{Im\bar{3}m}$. Реальная (с учетом смещений атомов) атомная плоскость $(0\bar{1}1)_{P2_1/c}$

акантита проходит через атомы Ag1 с координатами $(0.0715\ 0.0151\ 0.3094)$ и $(0.0715\ 0.4849\ 0.8094)$ (табл. 1) и аналогичные атомы в соседних элементарных ячейках, расстояние между плоскостями $(0\bar{1}1)_{P2_1/c}$ акантита равно ~ 0.517 нм. Плоскости $(0\bar{1}1)_{P2_1/c}$ и $(\bar{3}13/2)_{Im\bar{3}m}$ в результате смещений атомов оказываются не параллельными, а направленными друг относительно друга под небольшим углом $\sim 1.86^\circ$. 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 $(1\bar{3}3/2)_{Im\bar{3}m}$ аргентита.

Атомная плоскость $(001)_{P2_1/c}$ акантита проходит через атомы Ag2 с координатой $z = 0.0625$ (см. табл. 1) в соседних элементарных ячейках и потому параллельна плоскости $(221)_{Im\bar{3}m}$ аргентита. Расстояние между плоскостями $(001)_{P2_1/c}$ составляет ~ 0.775 нм.

Определение ориентационных соотношений между моноклинным акантитом $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ и кубическим аргентитом $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ важно для понимания физического действия гетеронаноструктуры $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$, связанного с превращением „акантит–аргентит“. Гетеро-наноструктура $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$ рассматривается как потенциальная основа для создания резистивных переключателей и энергонезависимых (nonvolatile) устройств памяти [9,17–19].

4. Заключение

Высокотемпературное *in situ* рентгено-дифракционное и электронно-микроскопическое изучение 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 $\sim 443\text{--}453$ К. Образование акантита сопровождается моноклинным искажением неметаллической ОЦК подрешетки аргентита, благодаря чему расстояния между атомами (ионами) серебра увеличиваются по сравнению с аналогичными расстояниями в аргентите, а вероятности заполнения кристаллографических позиций атомами Ag достигают 1.

Несмотря на наличие смещений, некоторые атомные плоскости акантита остаются параллельными плоскостям аргентита: $(010)_{P2_1/c} \parallel (1\bar{1}0)_{Im\bar{3}m}$, $(020)_{P2_1/c} \parallel (1\bar{1}0)_{Im\bar{3}m}$ и $(001)_{P2_1/c} \parallel (221)_{Im\bar{3}m}$. Другие плоскости, в частности плоскость $(0\bar{1}1)_{P2_1/c}$ акантита в результате смещений атомов направлены под углом $\sim 1.86^\circ$ к плоскости $(\bar{3}13/2)_{Im\bar{3}m}$ аргентита.

Благодарности

Авторы благодарят Е.Ю. Герасимову и А.В. Чукину за помощь в электронно-микроскопических и высокотемпературных рентгеновских измерениях.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R.C. Sharma, Y.A. Chang. Bull. Alloy Phase Diagrams, **7**, 263 (1986).
- [2] R. Sadanaga, S. Sueno. Mineralog. J. Jpn., **5**, 124 (1967).
- [3] L.S. Ramsdell. Amer. Mineralogist., **28**, 401 (1943).
- [4] T. Blanton, S. Misture, N. Dontula, S. Zdziyszynski. Powd. Diffraction, **26**, 110 (2011).
- [5] R.J. Cava, F. Reidinger, B.J. Wuensch. J. Solid State Chem., **31**, 69 (1980).
- [6] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.A. Rempel. Superlat. Microstr., **83**, 35 (2015).
- [7] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.A. Rempel. Phys. Chem. Chem. Phys., **17**, 20495 (2015).
- [8] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.A. Rempel. Phys. Chem. Chem. Phys., **17**, 12466 (2015).
- [9] А.И. Гусев, С.И. Садовников. ФТП, **50**, 694 (2016).
- [10] C.M. Perrott, N.H. Fletcher. J. Chem. Phys., **50**, 2344 (1969).
- [11] W.T. Thompson, S.N. Flengas. Can. J. Chem., **49**, 1550 (1971).
- [12] F. Grønvd, E.F. Westrum. J. Chem. Therm., **18**, 381 (1986).
- [13] С.И. Садовников, А.В. Чукин, А.А. Ремпель, А.И. Гусев. ФТП, **58**, 32 (2016).
- [14] А.И. Гусев, С.И. Садовников, А.В. Чукин, А.А. Ремпель. ФТП, **58**, 246 (2016).
- [15] X'Pert HighScore Plus. Version 2.2e (2.2.5). © 2009 PANalytical B.V. Almedo, the Netherlands.
- [16] Ю.Ю. Лурье. *Справочник по аналитической химии* (М., Химия, 1989).
- [17] C.H. Liang, K. Terabe, T. Hasegawa, M. Aono. Nanotechnology, **18**, 485202 (2007).
- [18] D. Wang, L. Liu, Y. Kim, Z. Huang, D. Pantel, D. Hesse, M. Alexe. Appl. Phys. Lett., **98**, 243109 (2011).
- [19] A.N. Belov, O.V. Pyatilova, M.I. Vorobiev. Adv. Nanoparticles, **3**, 1 (2014).

Редактор Г.А. Оганесян

Orientation relationships at structural transformation of monoclinic and cubic phases in silver sulfide

S.I. Sadovnikov, A.A. Rempel

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

Abstract Abstract Based on the experimental data on high-temperature X-ray diffraction and high resolution transmission electron microscopy of silver sulfide, the orientation relationships between the low-temperature monoclinic semiconductor acanthite α -Ag₂S and the high-temperature body-centered argentite β -Ag₂S are determined. It is found that, in contrast to acanthite, the possible distances between silver atoms in a cubic argentite are too small for the positions of the metal sublattice to be occupied by Ag atoms with a probability of 1. It is shown that the acanthite (010) and (001) atomic planes are parallel to the planes (1 $\bar{1}$ 0) and (221) of argentite, respectively. The orientational relationships found between acanthite and argentite are important for understanding the physical action of the Ag₂S/Ag heteronanostructure, considered as a potential basis for creating resistive switches and nonvolatile memory devices.