

Модуль объемного сжатия крупно- и нанокристаллического сульфида серебра

© С.И. Садовников

Институт химии твердого тела Ур РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: sadovnikov@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 17 апреля 2018 г.)

С использованием экспериментальных данных по температурным зависимостям теплоемкости и коэффициента термического расширения крупно- и нанокристаллического сульфидов серебра определено изменение модуля объемного сжатия B в области температур 300–960 К. Установлено, что в изученной области температур модуль объемного сжатия нанокристаллического сульфида серебра по величине меньше, чем модуль B крупнокристаллического сульфида.

DOI: 10.21883/FTT.2018.12.46730.110

1. Введение

В последнее время в связи с возможностью использования в микро- и наноэлектронике активно изучается нанокристаллический сульфид серебра [1,2]. Сульфид серебра является полупроводником при температуре ниже 450 К и суперионным проводником при температуре больше 452 К, и имеет три полиморфные модификации: полупроводниковый моноклинный акантит α -Ag₂S при $T \lesssim 451$ К, суперионный объемно-центрированный (оцк) аргентит β -Ag₂S при температуре 452–859 К и суперионный гранецентрированный (гцк) γ -Ag₂S при температуре от ~ 860 К до температуры плавления [3]. Применение нанокристаллического сульфида серебра перспективно для создания энергонезависимых устройств памяти и резистивных переключателей на основе гетероструктур Ag₂S/Ag, действие которых основано на обратимом превращении полупроводникового акантита α -Ag₂S в суперионный аргентит β -Ag₂S с образованием проводящего канала из серебра Ag и аргентита β -Ag₂S [4–6].

Для применения нанокристаллического сульфида серебра в электронике нужны сведения о его теплофизических и упругих свойствах в интервале температур, охватывающем по меньшей мере области существования акантита и аргентита. Недавно термическое расширение крупно- и нанокристаллического сульфида серебра в области температур 300–980 К было изучено в серии работ [7–11]. Сведения об упругих свойствах крупнокристаллического сульфида серебра крайне ограничены. Согласно [12], сжимаемость $\kappa = 1/B$ (B — модуль объемного сжатия) крупнокристаллического акантита α -Ag₂S при 273 К равна $2.9 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{Н}^{-1}$ ($B = 34.5 \text{ ГПа}$). По данным сайта [13] модуль объемного сжатия B крупнокристаллического акантита составляет от 26 до 34 ГПа. Экспериментальные данные об упругих свойствах нанокристаллического сульфида серебра и их температурных зависимостях в литературе отсутствуют.

В связи с этим в настоящей работе с использованием ранее полученных данных [10,11] по температурным зависимостям теплоемкости $C_p(T)$ и коэффициента термического расширения $\alpha(T)$ крупно- и нанокристаллического сульфидов серебра составов Ag₂S и Ag_{1.93}S [14–16] соответственно будут найдены температурные зависимости модуля объемного сжатия трех фаз сульфида серебра в крупно- и нанокристаллическом состояниях.

2. Оценка модуля объемного сжатия поликристаллического сульфида серебра

Линейный коэффициент термического расширения $\alpha(T)$ связан с молярной теплоемкостью $C_V(T)$ известным соотношением [17]

$$\alpha(T) = \frac{\gamma}{3B} \frac{C_V(T)}{v_m}, \quad (1)$$

где B — модуль объемного сжатия (bulk modulus), $v_m = M/\rho$ — молярный объем, M — молярная масса, ρ — плотность,

$$\gamma = \left[\sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}} C_V(\mathbf{k}) \right] / \left[\sum_{\mathbf{k}} C_V(\mathbf{k}) \right]$$

— постоянная Грюнайзена (полный параметр Грюнайзена),

$$\gamma_{\mathbf{k}} = -(V/\omega_{\mathbf{k}}) [\partial(\omega_{\mathbf{k}})/\partial V] = -\partial(\ln \omega_{\mathbf{k}}) \partial(\ln V)$$

— параметр Грюнайзена для колебательной моды с волновым вектором \mathbf{k} и угловой частотой $\omega_{\mathbf{k}} = ck$, c — скорость распространения упругих колебаний в решетке, $k = |\mathbf{k}|$. В случае поликристалла постоянная Грюнайзена является величиной, усредненной по частотам колебаний решетки кристалла. При наличии данных об $\alpha(T)$,

Рентгеновская плотность ρ и молярный объем v_m фаз α , β и γ сульфида серебра в крупно- и нанокристаллическом состояниях

Фаза	Крупнокристаллическая			Нанокристаллическая		
	α -Ag ₂ S	β -Ag ₂ S	γ -Ag ₂ S	α -Ag _{1.93} S	β -Ag _{1.93} S	γ -Ag _{1.93} S
$\rho, \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	7.25	7.22	7.20	6.97	6.95	6.94
$v_m \cdot 10^6, \text{m}^3 \cdot \text{mol}$	34.18	34.33	34.42	34.47	34.57	34.62

$C_V(T)$, γ и v_m из соотношения (1) можно определить модуль объемного сжатия как

$$B(T) = \frac{\gamma}{3v_m} \frac{C_V(T)}{\alpha(T)}. \quad (2)$$

В адиабатической калориметрии твердых веществ экспериментально измеряемой величиной является C_p , поэтому при использовании измеренной теплоемкости нужно учитывать поправку ($C_p - C_V$), составляющую около 1% от величины C_p :

$$C_p - C_V = 9\alpha^2 v_m B T. \quad (3)$$

С учетом поправки (3) модуль объемного сжатия имеет вид

$$B(T) = \frac{\gamma}{3v_m} \frac{C_p(T)}{\alpha(T)[1 + 3\gamma\alpha(T)]}. \quad (4)$$

Как отмечено, в температурном интервале от 300 до температуры плавления ~ 1100 К сульфид серебра имеет три полиморфные модификации: низкотемпературную моноклинную фазу α -Ag₂S (акантит), объемноцентрированную (оцк) фазу β -Ag₂S (аргентит) и высокотемпературную гранецентрированную (гцк) фазу γ -Ag₂S.

Плотности фаз при 300 К, необходимую для оценки величины молярного объема v_m , определяли как $\rho = ZMg_u/V_{\text{un.c.}}$, где Z — число формульных единиц, приходящихся на элементарную ячейку ($Z = 4$ для фаз α -Ag₂S и γ -Ag₂S, и $Z = 2$ для фазы β -Ag₂S), M — молекулярная масса фазы, $g_u = 1.66 \cdot 10^{-24}$ г — единица атомной массы, $V_{\text{un.c.}}$ — объем элементарной ячейки при 300 К. Параметры моноклинных элементарных ячеек крупнокристаллического α -Ag₂S и нанокристаллического α -Ag_{1.93}S акантита при 300 К, необходимые для определения объема элементарной ячейки, приведены в работах [14,15] соответственно.

Для определения молярного объема оцк сульфида серебра — аргентита β -Ag₂S, — нужно экстраполировать температурную зависимость периода решетки на 300 К. Температурная зависимость периода решетки $a_{\text{arg}}(T)$ крупнокристаллического аргентита β -Ag₂S, построенная по результатам работ [7,8] и проведенных дополнительных высокотемпературных дифракционных измерений при температуре до 773 К, является нелинейной (рис. 1) и в интервале 443–673 К описывается полиномом

$$a_{\text{arg}}(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2, \quad (5)$$

где $a_0 = 0.48592$ nm, $a_1 = -1.0803 \cdot 10^{-5}$ nm · K⁻¹ и $a_2 = 2.4879 \cdot 10^{-8}$ nm · K⁻². В соответствии с этим пе-

риод решетки $a_{\text{arg}}(300)$ крупнокристаллического аргентита β -Ag₂S, экстраполированный на 300 К, равен 0.48492 nm. Для нанокристаллического аргентита β -Ag_{1.93}S период решетки $a_{\text{arg}}(300) \approx 0.486$ nm.

Период a элементарной ячейки гцк фазы γ -Ag₂S при 923 К равен 0.6283 nm [18]. Период a фазы γ -Ag₂S, экстраполированный на 300 К, равен 0.6114 nm. Для нанокристаллического сульфида серебра γ -Ag_{1.93}S период a , экстраполированный на 300 К, равен 0.6125 nm.

Плотности и молярные объемы трех фаз сульфида серебра в крупно- и нанокристаллическом состояниях, рассчитанные с учетом представленных параметров элементарных ячеек, приведены в таблице.

В литературе нет данных о величине постоянной Грюнайзена γ какой-либо фазы сульфида серебра Ag₂S. Сведения о скоростях распространения упругих колебаний в решетке сульфида серебра, по которым можно оценить постоянную Грюнайзена γ , тоже отсутствуют. Косвенно о величине γ сульфида серебра можно судить по данным об упругих свойствах двойного сульфида AgGaS₂ [19–24], согласно которым постоянная Грюнайзена монокристалла AgGaS₂ составляет от 0.43 до 1.0 при комнатной температуре и при повышении температуры до 700 К растет до 0.55–1.20. Постоянная Грюнайзена монокристалла сульфида галлия GaS при 300 К равна ~ 0.7 и слабо уменьшается с ростом температуры [25]. С учетом данных по AgGaS₂ и GaS можно предположить, что постоянная Грюнайзена γ сульфида

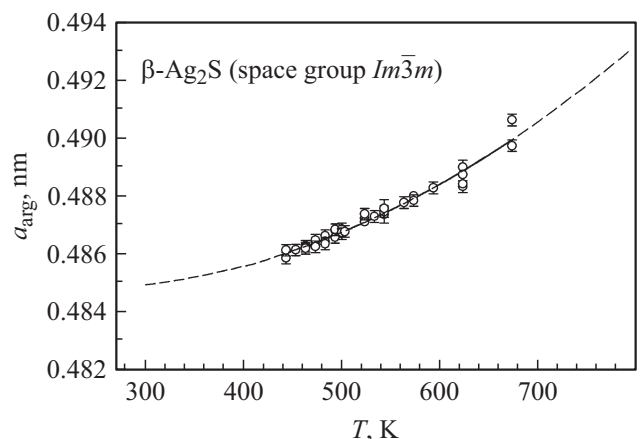


Рис. 1. Зависимость периода решетки a_{arg} аргентита β -Ag₂S от температуры T . Аппроксимация измеренного периода решетки a_{arg} функцией (5) в область температур меньше 420 и больше 680 К показана штрихами.

серебра при 300 К по величине близка к 1.0 и растет примерно на 5% при увеличении температуры на 100 К.

Согласно [26,27], постоянная Грюнайзена γ связана с коэффициентом Пуассона (Poisson ratio) μ следующим соотношением

$$\gamma = 3(1 + \mu)/[2(2 - 3\mu)]. \quad (6)$$

В работе [28] описан *ab initio* метод расчета упругих констант неорганических материалов. Результаты расчетов в виде базы данных по упругим свойствам неорганических соединений представлены в проекте [29]. В частности, для моноклинного (пр. гр. $P2_1/c$) сульфида серебра Ag_2S коэффициент Пуассона μ составляет ~ 0.13 и более [30]. Для $\mu = 0.13$ из соотношения (6) следует, что постоянная Грюнайзена γ сульфида серебра равна ~ 1.05 .

С учетом отмеченного для последующего расчета в первом приближении примем, что температурная зависимость постоянной Грюнайзена сульфида серебра имеет вид

$$\gamma(T) = 1.0 + 0.0005(T - 300). \quad (7)$$

Для определения температурных зависимостей модуля объемного сжатия $B(T)$ использовали данные по коэффициенту термического расширения $\alpha(T)$, измеренному в работах [10,11] дилатометрическим методом, и по теплоемкости $C_p(T)$, измеренной в этих же работах на поликристаллических образцах крупно- и нанокристаллического сульфида серебра. Средний размер частиц в крупно- и нанокристаллическом сульфидах серебра составлял 430–460 и ~ 60 nm соответственно [11].

Расчитанные по уравнению (4) температурные зависимости модуля объемного сжатия $B(T)$ крупно- и нанокристаллического сульфидов серебра показаны на рис. 2 и 3.

С ростом температуры от 300 до ~ 442 К модуль объемного сжатия B крупнокристаллического акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ снижается от ~ 49.5 до ~ 47.6 GPa. При переходе от акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ к аргентиту $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ величина B резко падает до ~ 30 GPa и при последующем росте температуры от ~ 490 до ~ 856 К уменьшается до ~ 22 GPa. Переход от аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ к фазе $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ сопровождается небольшим снижением B до ~ 19.8 GPa и последующим слабым уменьшением модуля объемного сжатия при увеличении температуры от 900 К (рис. 2). Оба перехода $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}\text{-}\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ и $\beta\text{-Ag}_2\text{S}\text{-}\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ происходят по механизму фазовых превращений первого рода [10,11,31]. Вместе с тем более резкое падение модуля объемного сжатия B при переходе $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}\text{-}\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ по сравнению со следующим переходом $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}\text{-}\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ обусловлено некоторым различием этих переходов. Переход $\beta\text{-Ag}_2\text{S}\text{-}\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ является превращением полупроводникового моноклинного сульфида в кубический суперионный сульфид. При переходе $\beta\text{-Ag}_2\text{S}\text{-}\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ происходит превращение оцк сульфида в гцк сульфид, причем обе фазы обладают суперионной проводимостью.

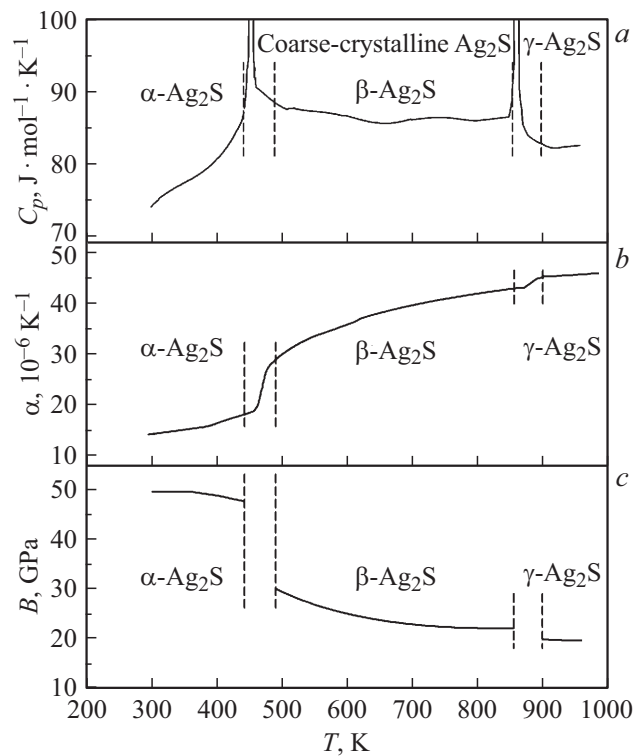


Рис. 2. Экспериментальные зависимости теплоемкости $C_p(T)$ (a) и коэффициента термического расширения $\alpha(T)$ (b) крупнокристаллического сульфида серебра Ag_2S [11] и рассчитанные зависимости модуля объемного сжатия B от температуры T (c) в областях существования акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$, аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ и фазы $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$. Области перехода между фазами $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}\text{-}\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ и $\beta\text{-Ag}_2\text{S}\text{-}\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ отмечены вертикальными штриховыми линиями.

Температурные зависимости модуля объемного сжатия крупнокристаллического сульфида серебра в областях существования моноклинной, оцк и гцк фаз описываются следующими функциями:

$$B_{\alpha\text{-Ag}_2\text{S}} = 33.65 + 98 \cdot 10^{-3}T - 0.15 \cdot 10^{-3}T^2$$

$$(300 < T < 442 \text{ K}) \text{ [GPa]},$$

$$B_{\beta\text{-Ag}_2\text{S}}(T) = 73.57 - 0.13T + 0.08 \cdot 10^{-3}T^2$$

$$(490 < T < 856 \text{ K}) \text{ [GPa]},$$

$$B_{\gamma\text{-Ag}_2\text{S}}(T) = 22.73 - 3.30 \cdot 10^{-3}T$$

$$(900 < T < 960 \text{ K}) \text{ [GPa]}.$$

Модуль объемного сжатия B нанокристаллического акантита $\alpha\text{-Ag}_{1.93}\text{S}$ при увеличении температуры от 300 до ~ 442 К снижается от ~ 35.6 до ~ 30.7 GPa. При переходе от акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ к аргентиту $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ величина B скачком снижается до ~ 26.9 GPa и при последующем росте температуры от ~ 470 до ~ 840 К уменьшается до ~ 20.1 GPa. Переход $\beta\text{-Ag}_2\text{S}\text{-}\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ сопровождается небольшим снижением B до ~ 18.9 GPa

и последующим слабым уменьшением модуля объемного сжатия B до 18.7 GPa при увеличении температуры от 900 до 960 K (рис. 3).

Температурные зависимости $B(T)$ нанокристаллического сульфида серебра $\text{Ag}_{1.93}\text{S}$ в областях существова-

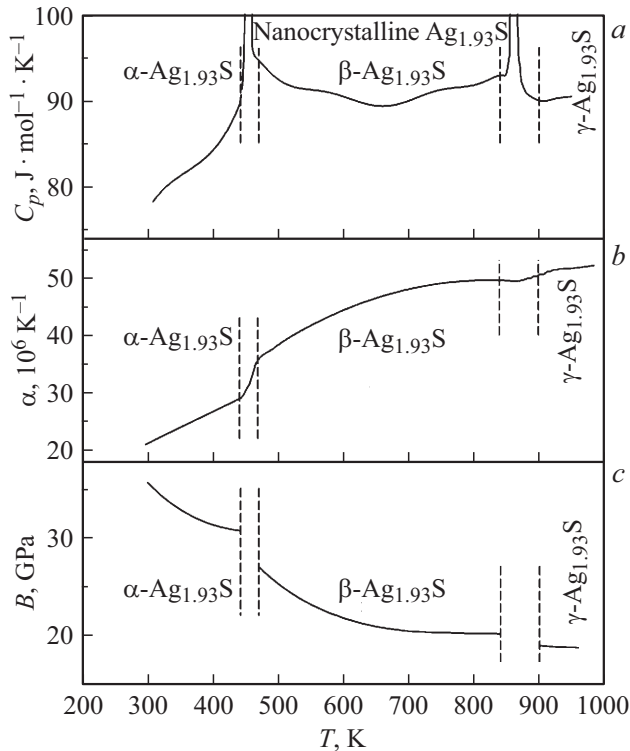


Рис. 3. Экспериментальные зависимости теплоемкости $C_p(T)$ (a) и коэффициента термического расширения $\alpha(T)$ (b) нанокристаллического сульфида серебра $\text{Ag}_{1.93}\text{S}$ [11] и рассчитанные зависимости модуля объемного сжатия B от температуры T (c) в областях существования нанокристаллических фаз $\alpha\text{-Ag}_{1.93}\text{S}$, $\beta\text{-Ag}_{1.93}\text{S}$ и $\gamma\text{-Ag}_{1.93}\text{S}$. Области перехода между фазами $\alpha\text{-Ag}_{1.93}\text{S}$ – $\beta\text{-Ag}_{1.93}\text{S}$ и $\beta\text{-Ag}_{1.93}\text{S}$ – $\gamma\text{-Ag}_{1.93}\text{S}$ отмечены вертикальными штриховыми линиями.

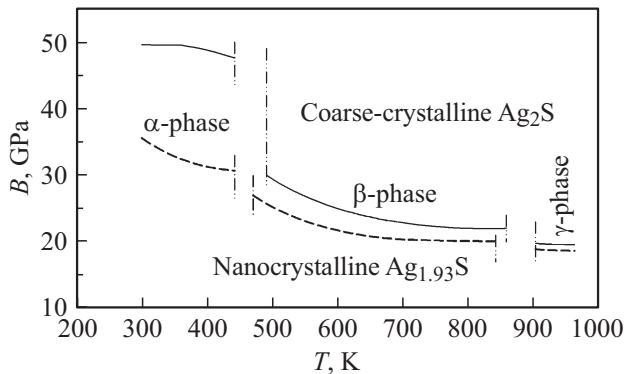


Рис. 4. Сравнение температурных зависимостей модуля объемного сжатия $B(T)$ крупно- и нанокристаллического сульфидов серебра в областях существования моноклинной α -, оцк β - и гцк γ -фаз. Области перехода между фазами α – β и β – γ отмечены вертикальным штрихпунктиром.

ния моноклинной, оцк и гцк фаз описываются следующими функциями:

$$B_{\alpha\text{-Ag}_{1.93}\text{S}}(T) = 74.46 - 194.6 \cdot 10^{-3}T + 0.22 \cdot 10^{-3}T^2$$

$$(300 < T < 442 \text{ K}) \quad [\text{GPa}],$$

$$B_{\beta\text{-Ag}_{1.93}\text{S}}(T) = 65.34 - 0.12T + 0.08 \cdot 10^{-3}T^2$$

$$(470 < T < 840 \text{ K}) \quad [\text{GPa}],$$

$$B_{\gamma\text{-Ag}_{1.93}\text{S}}(T) = 21.74 - 3.21 \cdot 10^{-3}T$$

$$(900 < T < 960 \text{ K}) \quad [\text{GPa}].$$

Во всей области температур 300–960 K крупнокристаллический сульфид серебра имеет больший по величине модуль объемного сжатия B , чем нанокристаллический сульфида серебра (рис. 4). Наибольшая разница наблюдается в области существования моноклинной фазы со структурой типа акантита. Разница модуля B в областях существования кубических фаз заметно меньше. Существенно меньшая величина B нанокристаллического акантита обусловлена тем, что коэффициент термического расширения нанокристаллического акантита заметно больше и быстрее растет с ростом температуры, чем коэффициент термического расширения крупнокристаллического акантита (см. рис. 2, 3).

3. Заключение

Определение температурных зависимостей модуля объемного сжатия B крупно- и нанокристаллического сульфидов серебра в области температур 300–960 K показало, что величина модуля объемного сжатия α -, β - и γ -фаз наносульфида серебра меньше, чем величины модуля B этих же фаз крупнокристаллического Ag_2S . Наибольшее влияние на величину $B(T)$ оказывает изменение коэффициента термического расширения. Для моноклинного акантита коэффициенты термического расширения и их температурные зависимости крупно- и нанокристаллического сульфидов серебра различаются в наибольшей степени, что приводит к существенно меньшей величине B нанокристаллического акантита.

Список литературы

- [1] A. Tang, Yu. Wang, H. Ye H, C. Zhou, C. Yang, X. Li, H. Peng, F. Zhang, Y. Hou, F. Teng. *Nanotechnology* **24**, 355602 (2013).
- [2] C. Cui, X. Li, J. Liu, Y. Hou, Y. Zhao, G. Zhong. *Nanoscale Res. Lett.* **10**, 431 (2015).
- [3] R.C. Sharma, Y.A. Chang. *Bull. Alloy Phase Diagrams* **7**, 3, 263 (1986).
- [4] K. Terabe, T. Hasegawa, T. Nakayama, M. Aono. *Nature* **433**, 7021, 47 (2005).
- [5] S. Kaeriyama, T. Sakamoto, H. Sunamura, M. Mizuno, H. Kawaura, T. Hasegawa, K. Terabe, T. Nakayama, M. Aono. *EEE J. Solid State Circuits* **40**, 1, 168 (2005).
- [6] A.I. Gusev, S.I. Sadovnikov. *Mater. Lett.* **188**, 351 (2017).

- [7] А.И. Гусев, С.И. Садовников, А.В. Чукин, А.А. Ремпель. ФТТ **58**, 2, 246 (2016).
- [8] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.V. Chukin, A.A. Rempel. Phys. Chem. Chem. Phys. **18**, 6, 4617 (2016).
- [9] С.И. Садовников, А.И. Гусев. ФТТ **59**, 9, 1863 (2017).
- [10] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev. J. Therm. Anal. Calorimetry **130**, 2, 1155 (2018).
- [11] A.I. Gusev, S.I. Sadovnikov. Thermochim. Acta **660**, 1 (2018).
- [12] Landolt-Börnstein. Group III Condensed Matter. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Volume 41C. Semiconductors. Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I. Silver sulfide (Ag_2S) lattice and further properties, alpha-modification / Eds O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz. Springer, Berlin (1998).
- [13] <https://materialsproject.org/materials/mp-610517/>
- [14] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.A. Rempel. Superlat. Microstr. **83**, 35 (2015).
- [15] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.A. Rempel. Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 19, 12466 (2015).
- [16] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev. Europ. J. Inorg. Chem. **2016**, 31, 4944 (2016).
- [17] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin. Solid State Physics. Cornell University, N.Y.–Chicago–London (1976). 826 p.
- [18] T. Blanton, S. Misture, N. Dontula, S.Zdziszynski. Powd. Diffraction **26**, 2, 110 (2011).
- [19] G.D. Holah, J.S. Webb, H. Montgomery. J. Phys. **7**, 21, 3875 (1974).
- [20] D.J. Lockwood, H. Montgomery. J. Phys. C. **8**, 19, 3241 (1975).
- [21] M.H. Grimsditch, G.D. Holah, Phys. Rev. B **12**, 10, 4377 (1975).
- [22] C. Carlone, D. Olego, A. Jayaraman, M. Cardona. Phys. Rev. B **22**, 8, 3877 (1980).
- [23] Landolt-Börnstein. Group III Condensed Matter. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. V. 41E. Ternary Compounds, Organic Semiconductors. Silver gallium sulfide (AgGaS_2) phonon wavenumbers, Grüneisen parameter, piezoelectric constant / Eds O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz. Springer, Berlin (2000).
- [24] P. Kistaiah, C.V. Reddy, V.P. Kumar, P.V. Reddy, S. Venkanna. J. Alloys Comp. **397**, 1–2, 192 (2005).
- [25] В.Д. Фараджев, З.А. Искендерзаде, Е.К. Касумова, Е.М. Курбанов. Неорган. материалы **41**, 9, 1042 (2005).
- [26] В.Н. Беломестных, Е.П. Теслева. Изв. Томск. политехн. ун-та **306**, 5, 8 (2003).
- [27] Д.С. Сандитов, В.Н. Беломестных. ЖТФ **81**, 11, 77 (2011).
- [28] R. Gaillac, P. Pullumbi, F.-X. Coudert. J. Phys.: Cond. Matter **28**, 27, 275201 (2016).
- [29] A. Jain, S. Ping Ong, G. Hautier, W. Chen, W.D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, K.A. Persson. APL Mater. **1**, 1, 011002 (2013).
- [30] <http://progs.coudert.name/elate/mp?query=mp-610517>
- [31] S.I. Sadovnikov, A.A. Rempel, A.I. Gusev. Russ. Chem. Rev. **87**, 4, 303 (2018).

Редактор Д.В. Жуманов