

03,12

Тепловое расширение нанокристаллического и крупнокристаллического сульфида серебра Ag_2S

© А.И. Гусев¹, С.И. Садовников¹, А.В. Чукин², А.А. Ремпель^{1,2}

¹ Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

E-mail: gusev@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 8 июля 2015 г.)

Впервые методом высокотемпературной рентгеновской дифракции выполнено *in situ* исследование теплового расширения полиморфных фаз крупнокристаллического и нанокристаллического сульфида серебра: моноклинного акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ и кубического аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$. Определены зависимости параметров элементарных ячеек акантита и аргентита от температуры в интервале 300–623 К, найдены коэффициенты термического расширения акантита и аргентита. Показано, что наблюдаемая разница коэффициентов термического расширения нано- и крупнокристаллического акантита обусловлена малым размером частиц нанокристаллического сульфида серебра, приводящим к росту ангармонизма колебаний атомов.

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

1. Введение

Сульфид серебра Ag_2S как полупроводник вызывает большой интерес благодаря высокой химической стабильности и простоте синтеза. Полупроводниковые нанокристаллы и наноструктурированные пленки сульфида серебра нашли применение в оптоэлектронике, инфракрасной технике и энергетике. Тонкие пленки сульфида серебра используются в фотохимических ячейках и тонкопленочных транзисторах [1,2], в ИК-детекторах [3], преобразователях солнечной энергии [4,5]. Для применения сульфида серебра в инфракрасной технике и в преобразователях солнечной энергии нужна информация об изменении коэффициента термического расширения в зависимости от температуры.

Известно [6], что сульфид серебра Ag_2S имеет три полиморфные модификации. Низкотемпературная моноклинная фаза $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ (акантит) существует при температуре ниже 450 К. Аргентит $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ имеет объемноцентрированную (оцк) решетку и существует в температурном интервале 452–859 К. Высокотемпературная гранецентрированная кубическая (гцк) фаза $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ стабильна при температуре от ~ 860 К до температуры плавления. Для технического применения наибольший интерес представляют низкотемпературные фазы акантит и аргентит.

Акантит $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ имеет моноклинную (пр.гр. $P2_1/c$ ($P12_1/c1$)) структуру [7].

Кристаллическая структура порошков моноклинного сульфида серебра, синтезированных химическим осаждением, была недавно определена в работах [8,9]. Согласно [8], крупнокристаллический порошок сульфида серебра со средним размером частиц ~ 500 nm и более имеет моноклинную (пр.гр. № 14- $P2_1/c$ ($P12_1/c1$))

структуру типа акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ и является стехиометрическим. Элементарная ячейка акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ включает четыре формульные единицы Ag_2S ($z = 4$). Тщательное исследование нанокристаллического сульфида серебра обнаружило, что он имеет такую же моноклинную (пр.гр. $P2_1/c$) структуру типа акантита, но является нестехиометрическим и имеет состав $\sim \text{Ag}_{1.93}\text{S}$ [9].

Элементарная ячейка аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ имеет кубическую (пр.гр. № 229- $Im\bar{3}m(O_h^9)$) структуру и включает две формульные единицы Ag_2S ($z = 2$). Два атома серы S занимают кристаллографические позиции $2(a)$ и образуют оцк-подрешетку. По данным нейтронографического исследования [10], при температуре от 459 до ~ 500 К четыре атома серебра Ag статистически распределены по 18 позициям $6(b)$ и $12(d)$. При температуре $T \geq 533$ К все 4 атома серебра статистически распределены только на позициях $12(d)$. Однако по высокотемпературным рентгеновским данным [11], четыре атома Ag статистически распределены по 54 позициям $6(b)$ и $48(j)$ с вероятностями заполнения ~ 0.097 и ~ 0.0715 соответственно.

В равновесных условиях при температуре $\sim 448\text{--}453$ К происходит фазовое превращение моноклинного акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ в оцк аргентит $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ [2,12–14].

До последнего времени немногочисленные сведения о фазовом превращении „акантит–аргентит“ были получены только на объемных (bulk) образцах крупнозернистого сульфида серебра Ag_2S [13,14]. Недавно [15] выполнено электронно-микроскопическое исследование фазового превращения „акантит–аргентит“ в нанокристаллическом сульфиде серебра.

Сведения о тепловом расширении сульфида серебра крайне ограничены, хотя такие данные нужны для при-

менения Ag_2S при повышенной температуре, для подбора подложек с близким коэффициент термического расширения. Согласно [16], коэффициент линейного термического расширения акантита α_{ac} равен $\sim 20 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Данных о коэффициенте термического расширения аргентита или нанокристаллического акантита в литературе нет.

В настоящей работе впервые методом рентгеновской дифракции изучено тепловое расширение крупнокристаллического и нанокристаллического порошков сульфида серебра в области существования моноклинного акантита $\alpha-Ag_2S$ и оцк аргентита $\beta-Ag_2S$.

2. Эксперимент

Нанокристаллический порошок сульфида серебра синтезировали химическим осаждением из водного раствора нитрата серебра $AgNO_3$, сульфида натрия Na_2S и цитрата натрия $Na_3C_6H_5O_7$. Методика синтеза описана ранее [9,17]. Осажденный порошок Ag_2S фильтровали и сушили при 323 К. Крупнокристаллический порошок Ag_2S получен гидротермальным синтезом в закрытом сосуде при 453 К в течение 4 h из водного раствора $AgNO_3$ и тиокарбамида $(NH_2)_2CS$ как источника серы. Давление насыщенного пара над раствором достигало $\sim 1 \cdot 10^6$ Pa.

Высокотемпературное *in situ* рентгеновское исследование выполняли на дифрактометре X'Pert PRO MPD (Panalytical) с печью Anton Paar НТК-1200 Oven. Измерения проводили в $CuK_{\alpha 1,2}$ -излучении в интервале углов $2\theta = 20-67.5^\circ$ с шагом $\Delta(2\theta) = 0.026^\circ$ и временем сканирования 200 s 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 2θ шириной 3.154° . Использование этого детектора позволило существенно сократить время съемки дифрактограмм без потери качества. Сокращение времени съемки является также существенным условием исследования, поскольку нанопорошок сульфида серебра очень гигроскопичен и при нагреве быстро окисляется адсорбированной водой. Дифракционные измерения проводили при температуре от 295 до 623 К с шагом $\sim 25-30$ К. При достижении заданной температуры нагрева порошка рентгенограмму снимали в течение 30 min.

Синтезированные порошки сульфида серебра исследовали также на дифрактометрах Shimadzu XRD-7000 и STADI-P (STOE) в $CuK_{\alpha 1,2}$ -излучении в интервале углов $2\theta = 20-95^\circ$ с шагом $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$ и высоким временем экспозиции 10 s в каждой точке. Определение параметров кристаллической решетки и окончательное уточнение структуры синтезированных порошков сульфида серебра проводили с помощью программного пакета X'Pert Plus [18].

Микроструктуру порошков изучали методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) на микроскопе JEOL-JSM LA 6390 с энергодисперсионным анализатором JED 2300 Energy Dispersive X-ray Analyzer.

Средний размер D частиц в синтезированных порошках сульфида серебра оценивали методом рентгеновской дифракции по уширению $\beta(2\theta)$ дифракционных отражений [19,20], по величине удельной S_{sp} , измеренной методом Брунауэра–Эммета–Теллера (BET), и по данным сканирующей электронной микроскопии (SEM).

3. Влияние температуры на структурные характеристики и тепловое расширение акантита и аргентита

Влияние температуры на эволюцию рентгенограмм крупно- и нанокристаллического сульфида серебра и на параметры элементарных ячеек моноклинного акантита и кубического аргентита показано на рис. 1–5.

Рентгенограммы крупнокристаллического сульфида серебра, снятые при температурах 300, 400, 423 и 433 К (рис. 1), содержат набор дифракционных отражений моноклинного (пр. гр. $P2_1/c$) акантита $\alpha-Ag_2S$. Согласно данным BET и SEM, средний размер частиц в этом порошке равен ~ 850 nm, а наибольший размер достигает $\sim 3-5$ μm . С увеличением температуры положения и интенсивности дифракционных отражений акантита постепенно изменяются.

Рентгенограммы нанокристаллического сульфида серебра, снятые при температурах 295, 323, 348, 373 и 398 К, представлены на рис. 2. Они содержат одинаковый набор уширенных дифракционных отражений. Количественный анализ рентгенограмм и сопоставление с данными [9] показали, что наблюдаемый набор дифракционных отражений соответствует нанокристаллическому нестехиометрическому моноклинному (пр. гр. $P2_1/c$) акантиту $\alpha-Ag_{1.93-1.98}S$. Оценки среднего размера D -областей когерентного рассеяния были сделаны по уширению не перекрывающихся дифракционных

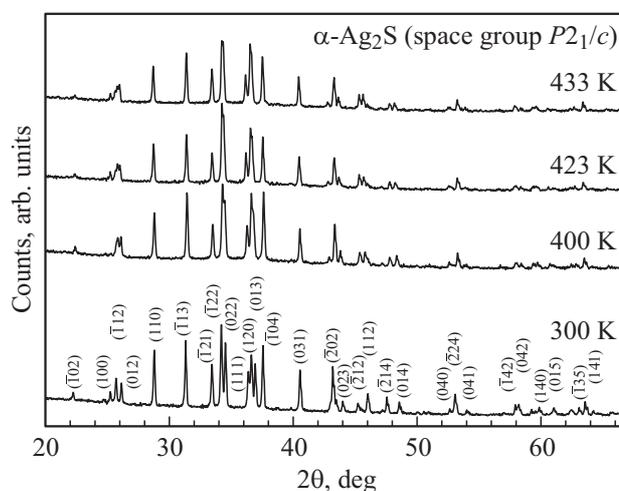


Рис. 1. Изменение рентгенограмм крупнокристаллического акантита $\alpha-Ag_2S$ со средним размером частиц $\sim 500-800$ nm при нагреве от 300 до 433 К.

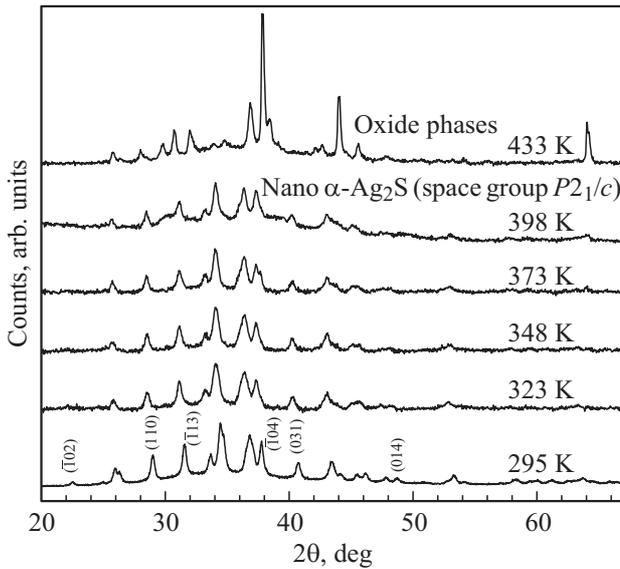


Рис. 2. Изменение рентгенограмм нанокристаллического акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ при нагреве от 300 до 398 К. Средний размер частиц в нанопорошке равен $\sim 45\text{--}50$ нм. При температуре 433 К нанопорошок окислился, и его рентгенограмма содержит дифракционные отражения оксидных и оксидно-сульфатных фаз серебра вместо отражений сульфида серебра.

отражений (-102) , (110) , (-113) , (-104) , (031) и (014) . Согласно этим оценкам, в изученных нанопорошках акантита средний размер D составляет $\sim 45\text{--}50$ нм.

Нанокристаллический порошок сульфида серебра очень гигроскопичен и даже после сушки содержит до ~ 2 wt.% адсорбированной воды. Нагрев нанопорошка до 433 К приводит к его окислению (см. рис. 2) адсорбированной водой. Рентгенограммы нанопорошка, зарегистрированные при температуре ≥ 433 К, содержат дифракционные отражения различных оксидных и оксидно-сульфатных фаз серебра вместо отражений сульфида серебра.

Количественный анализ рентгенограмм показал, что рост температуры приводит к изменению всех параметров $(a, b, c$ и $\beta)$ элементарной ячейки крупно- и нанокристаллического акантита (рис. 3) и увеличению объема V элементарной ячейки.

Коэффициент объемного термического расширения определяли как

$$\beta_V(T) = \frac{1}{V_{300\text{K}}} \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{V(T) - V_{300\text{K}}}{V_{300\text{K}}(T - 300)}. \quad (1)$$

Анализ данных по объему элементарной ячейки крупнокристаллического акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ показал, что температурную зависимость коэффициента объемного термического расширения можно количественно описать квадратичной функцией

$$\beta_{V_{ac}}(T) = 34.81 \cdot 10^6 + 8.87 \cdot 10^{-8}T - 62.57 \cdot 10^{-12}T^2 \pm 2 \cdot 10^{-6}[\text{K}^{-1}]. \quad (2)$$

В первом приближении изотропный (усредненный по всем направлениям) коэффициент линейного термического расширения $\alpha_{ac \text{ isotr}}$ можно найти через объемный коэффициент расширения β_V как $\alpha_{ac \text{ isotr}} \cong \beta_V / 3$

$$\alpha_{ac \text{ isotr}}(T) = 11.6 \cdot 10^{-6} + 2.9 \cdot 10^{-8}T - 20.8 \cdot 10^{-12}T^2 \pm 1 \cdot 10^{-6}[\text{K}^{-1}]. \quad (3)$$

В соответствии с (3) величина изотропного коэффициента линейного расширения $\alpha_{ac \text{ isotr}}$ крупнокристаллического акантита в области температур 300–433 К увеличивается от $\sim 18.4 \cdot 10^{-6}$ до $\sim 24.0 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. По величине это согласуется с данными [16] о том, что коэффициент линейного расширения акантита равен $\sim 20 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Интервал температур, которому соответствует этот коэффициент, и метод его измерения в работе [16], не указаны.

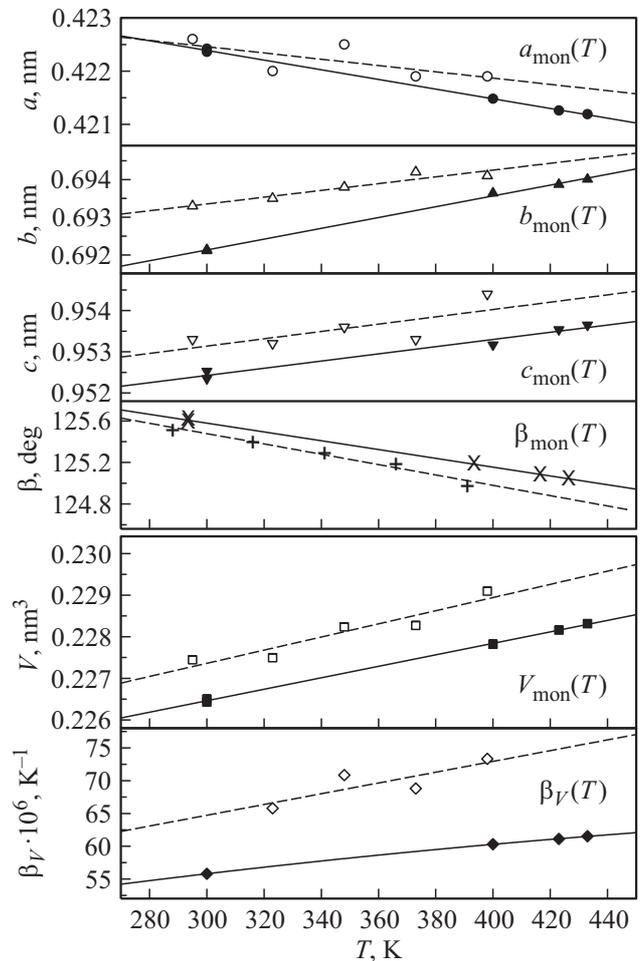


Рис. 3. Влияние температуры T на параметры a, b, c, β и объем V элементарной ячейки и на коэффициент объемного термического расширения β_V крупно- и нанокристаллического акантита. Аппроксимация экспериментальных данных сплошной линией и символы $(\bullet), (\blacktriangle), (\blacktriangledown), (\times), (\blacksquare), (\blacklozenge)$ соответствуют крупнокристаллическому акантиту, аппроксимация данных пунктиром и символы $(\circ), (\triangle), (\nabla), (+), (\square)$ и (\diamond) соответствуют нанокристаллическому акантиту.

Рост температуры приводит к изменению всех параметров (a , b , c и β) элементарной ячейки нанокристаллического акантита (рис. 3) и увеличению объема V элементарной ячейки. Точность определения параметров a , b , c и β элементарной ячейки нанокристаллического акантита заметно меньше, чем для крупнокристаллического акантита. Анализ данных по объему элементарной ячейки показал, что температурную зависимость коэффициента объемного термического расширения нанокристаллического акантита в интервале температур 300–400 К можно количественно описать линейной функцией

$$\beta_{V_{ac-nano}}(T) = 40.08 \cdot 10^{-6} + 8.21 \cdot 10^{-8}T \pm 4 \cdot 10^{-6} [K^{-1}]. \quad (4)$$

Изотропный (усредненный по всем кристаллографическим направлениям) коэффициент линейного термического расширения $\alpha_{ac-nano\ isotr} \cong \beta_{V_{ac-nano}}/3$ в этом же температурном интервале в соответствии с (4) равен

$$\alpha_{ac-nano\ isotr}(T) = 13.4 \cdot 10^{-6} + 2.7 \cdot 10^{-8}T \pm 2 \cdot 10^{-6} [K^{-1}]. \quad (5)$$

Изотропный коэффициент линейного термического расширения $\alpha_{ac-nano\ isotr}$ нанокристаллического акантита на $\sim 25\%$ больше, чем аналогичный коэффициент $\alpha_{ac\ isotr}$ крупнокристаллического акантита. Различие коэффициентов $\alpha_{ac-nano\ isotr}$ и $\alpha_{ac\ isotr}$ обусловлено малым размером частиц в нанокристаллическом акантите, что может приводить к изменению фононного спектра и его границ. Ранее сходное различие коэффициентов линейного расширения нанокристаллической пленки и крупнозернистого образца было установлено для сульфида свинца PbS [21–23].

В [22,23] с использованием приближения [24] было показано, что коэффициент термического расширения нанокристаллического вещества, молекула которого содержит n атомов, можно представить в виде

$$\alpha(T, D) = \alpha_{bulk}(T) + n \frac{\gamma}{3B} \left(\frac{12k_1T}{D^2} + \frac{6k_2T^2}{D} \right), \quad (6)$$

где $\alpha_{bulk}(T)$ — коэффициент термического расширения крупнокристаллического объемного (bulk) вещества, γ — постоянная Грюнайзена, B — модуль всестороннего сжатия, D — размер частиц. Величины $k_1 = (k_B^2 c_1^{-1} / 8\pi\hbar) I_2$ и $k_2 = (k_B^3 c_2^{-1} / 2\pi\hbar^2) I_3$ есть положительные постоянные, $I_m = (4m! / 2^{m+1}) \sum_{N=1}^{\infty} N^{-m} \equiv (4m! / 2^{m+1}) \xi(m)$, $\xi(m)$ — дзета-функция Римана ($I_3 = 1.8031$; $I_2 = \pi^2/6$), c_1^{-1} и c_2^{-1} — эффективные скорости упругих колебаний, определяемые через скорости продольных c_l и поперечных c_t колебаний.

Из (6) ясно, что малый размер частиц вносит положительный вклад в коэффициент термического расширения, что экспериментально наблюдается при сравнении nano- и крупнокристаллического акантита $\alpha-Ag_2S$.

В общем случае коэффициент термического расширения $\alpha(T)$ связан с коэффициентом ангармонизма β_{anh} атомных колебаний как $\alpha(T) = k_B \beta_{anh} / (A_h^2 a_{293K})$, где A_h — постоянная, a_{293K} — период решетки. В случае моноклинного акантита как усредненный период решетки можно рассматривать величину $V^{1/3}$, где V — объем элементарной ячейки акантита. С учетом (6) зависимость коэффициента ангармонизма атомных колебаний от размера частиц можно представить в виде

$$\beta_{anh}(T, D) = \frac{A_h^2 a_{293K}}{k_B} \times \left[\alpha_{bulk}(T) + n \frac{\gamma}{3v_m B} (k_1 L_{\Sigma} T + k_2 S_{\Sigma} T^2) \right]. \quad (7)$$

В соответствии с (7) уменьшение размера частиц в сульфиде серебра должно сопровождаться увеличением ангармонизма атомных колебаний. Это согласуется с выводами [19,25] о существенном увеличении роли ангармонизма тепловых колебаний для наноматериалов по сравнению с макроструктурами.

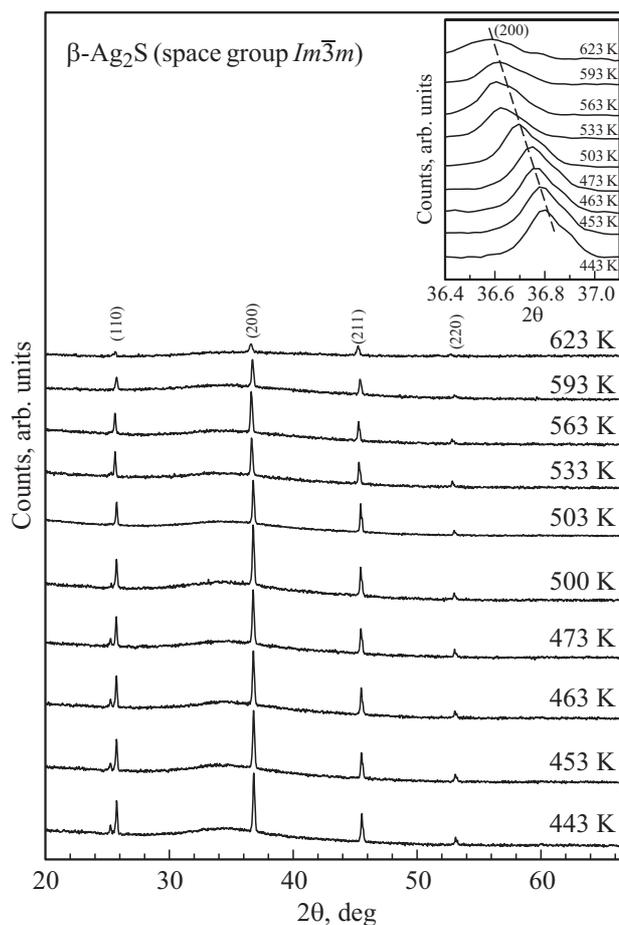


Рис. 4. Рентгенограммы крупнокристаллического аргентита $\beta-Ag_2S$ в области температур 443–623 К. На вставке показано смещение отражения (200) кубического аргентита при увеличении температуры измерения.

Рассмотрим теперь тепловое расширение арсентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$.

Нагрев крупнокристаллического сульфида серебра до температуры 453 К привел к переходу акантита в арсентит.

Рентгенограммы, снятые при нагреве от температуры 453 К и выше, содержат набор дифракционных отражений оцк (пр. гр. $Im\bar{3}m$) арсентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ (рис. 4). Съемка при понижении температуры позволила зафиксировать переохлажденную фазу арсентита при 443 К. На рентгенограммах, снятых при температурах 443, 453, 463 и 473 К, слева от отражения (110) присутствует след слабого отражения (100)_{мон} моноклинного акантита. Рост температуры приводит к смещению отражений кубического арсентита в область меньших углов 2θ (рис. 4, вставка), т.е. к постепенному увеличению периода решетке a_{arg} арсентита.

Зависимость периода решетке a_{arg} арсентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ от температуры T является нелинейной (рис. 5) и в интервале 443–623 К описывается полиномом

$$a_{\text{arg}}(T) = a_0 + a_1T + a_2T^2, \quad (8)$$

где $a_0 = 0.46747 \text{ nm}$, $a_1 = 5.6086 \cdot 10^{-5} \text{ nm} \cdot \text{K}^{-1}$ и $a_2 = -3.3873 \cdot 10^{-8} \text{ nm} \cdot \text{K}^{-2}$.

Согласно полученным экспериментальным результатам и данным [13–15,26], арсентит $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ существует при температуре выше $\sim 443\text{--}445 \text{ K}$. Экспериментальный коэффициент линейного термического расширения α_{arg} арсентита определяли как коэффициент расширения, являющийся средним в температурном интервале между начальной температурой 443 К и температурой измерения T , т.е.

$$\alpha(T) = \frac{1}{a_{443\text{K}}} \frac{\Delta a}{\Delta T} = \frac{a(T) - a_{443\text{K}}}{a_{443\text{K}}(T - 443)}, \quad (9)$$

где $a(T)$, $a_{443\text{K}}$ — период кристаллической решетке арсентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$, измеренный при температуре T и при начальной температуре $T_0 = 443 \text{ K}$.

Температурная зависимость коэффициента термического расширения $\alpha_{\text{arg}}(T)$ показана на рис. 6. При увеличении температуры от 443 до 623 К коэффициент α_{arg} уменьшается от $\sim 55 \cdot 10^{-6}$ до $\sim 42 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Зависимость коэффициента α_{arg} от температуры отжига T в интервале 443–623 К можно представить через коэффициенты полинома (6) в виде

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{arg}}(T) &= [a_1 + a_2(T + T_0)]/a_{443\text{K}} \\ &= 84.58 \cdot 10^{-6} - 6.97 \cdot 10^{-8}T \pm 3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}. \end{aligned} \quad (10)$$

В литературе сведения о коэффициенте термического расширения $\alpha_{\text{arg}}(T)$ отсутствуют, но его можно оценить по немногочисленным данным о температурной зависимости периода решетке арсентита. Период a_{arg} арсентита при 462 и 773 К равен 0.4870 и 0.4926 nm [13]. Из этого следует, что средний коэффициент термического расширения арсентита равен $\sim 37 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. По

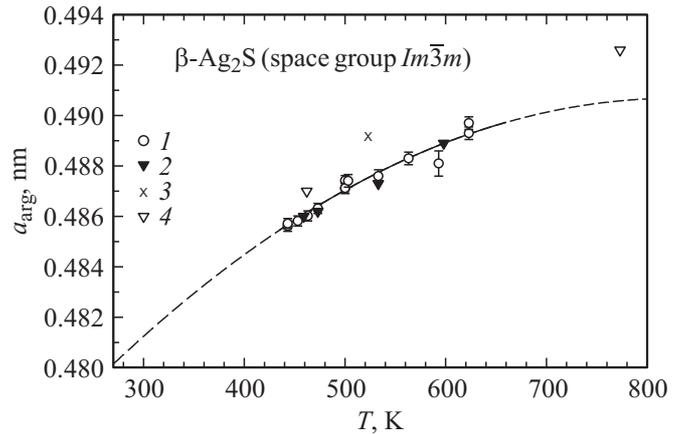


Рис. 5. Зависимость периода решетке a_{arg} арсентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ от температуры T : (1) результаты настоящей работы; (2), (3) и (4) данные [10,11,14] соответственно. Аппроксимация измеренного периода решетке a_{arg} функцией (8) в области температур 440–660 К показана сплошной линией.

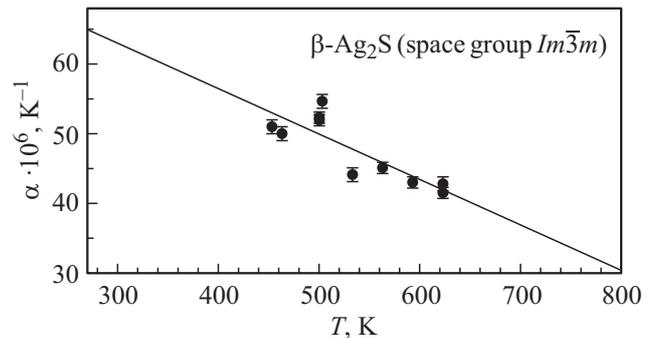


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициента линейного термического расширения α_{arg} арсентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ и ее аппроксимация функцией (10).

нейтронографическим данным [10], период решетке a_{arg} арсентита при 459, 473, 533 и 598 К равен 0.4860, 0.4862, 0.4873 и 0.4889 nm, откуда $\alpha_{\text{arg}} \approx 43 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. В пределах ошибок измерения эти оценки α_{arg} совпадают с найденными нами величинами α_{arg} при температуре от 443 до 623 К.

Для сопоставления расширения крупнокристаллических акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ и арсентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ используем объемы элементарных ячеек этих фаз, отнесенные к числу формульных единиц z сульфида Ag_2S в ячейке, т.е. приведенные объемы $V_{\text{un.cell}}/z$. Для акантита $z = 4$ и для арсентита $z = 2$. С повышением температуры от 300 до 623 К приведенный объем сульфида серебра растет, причем при температуре $\sim 440 \text{ K}$ наблюдается его скачкообразное увеличение, связанное с превращением акантита в арсентит (рис. 7, а). Скачкообразное изменение объема согласуется с выводами работ [6,13,14] о первом роде превращения „акантит–арсентит“.

Для непосредственного сравнения теплового расширения акантита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ и арсентита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ можно использовать изотропный коэффициент линейного тер-

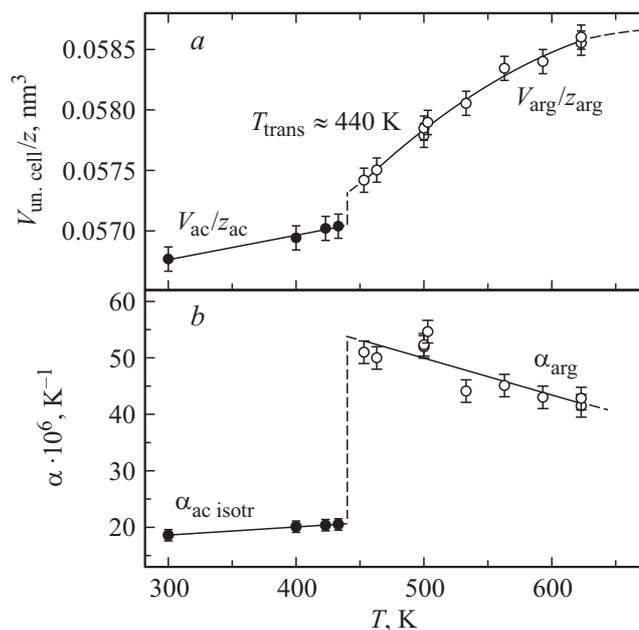


Рис. 7. Температурные зависимости (а) приведенного объема $V_{un.cell}/z$ и (б) изотропного коэффициента линейного термического расширения сульфида серебра в области температур 300–623 К. При температуре ~ 440 К наблюдаются скачки приведенного объема и коэффициента расширения α , связанные с фазовым превращением „акантит–аргентит“ первого рода.

мического расширения акантита $\alpha_{ac isotr}$ и коэффициент линейного расширения аргентита α_{arg} (рис. 7, б). Как видно, измеренный коэффициент α_{arg} аргентита $\beta-Ag_2S$ существенно больше, чем $\alpha_{ac isotr}$ акантита $\alpha-Ag_2S$. Скачок коэффициента термического расширения α крупнокристаллического сульфида серебра от $\sim 24.0 \cdot 10^{-6}$ до $\sim 55 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ наблюдается при температуре ~ 433 – 443 К (рис. 7), которая является температурой фазового превращения акантит–аргентит T_{trans} . Наличие скачка коэффициента α при T_{trans} является следствием скачкообразного изменения приведенного объема и подтверждает выводы калориметрических и термохимических исследований [13,14,26] о том, что превращение акантит–аргентит происходит по механизму фазового перехода первого рода.

4. Заключение

В результате исследования установлено, что изотропный линейный коэффициент термического расширения $\alpha_{ac-nano}$ нанокристаллического акантита $\alpha-Ag_2S$ в области температур ~ 300 – 400 К равен $(22$ – $24) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ и примерно в 1.2–1.3 раза больше, чем α_{ac} крупнокристаллического акантита. Наблюдаемая разница коэффициентов α акантита обусловлена малым размером частиц Ag_2S в нанокристаллической фазе, приводящим к увеличению ангармонизма атомных колебаний. Коэффициент линейного термического расшире-

ния α_{arg} аргентита в интервале температур 443–623 К меняется от $\sim 55 \cdot 10^{-6}$ до $\sim 42 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Скачкообразное увеличение коэффициента термического расширения крупнокристаллического сульфида серебра более чем в 2 раза при превращении акантита в аргентит является свидетельством фазового перехода первого рода.

Список литературы

- [1] T.B. Nasrallah, H. Dlala, M. Amlouk, S. Belgacem, J.C. Bernede. *Synth. Met.* **151**, 3, 225–230 (2005).
- [2] J. Jang, K. Cho, S.H. Lee, S. Kim. *Mater. Lett.* **62**, 8–9, 1438–1440 (2008).
- [3] D. Karashanova, D. Nihtianova, K. Starbova, N. Starbov. *Solid State Ionics* **171**, 3–4, 269–275 (2004).
- [4] V.B. Prabhune, N.S. Shinde, V.J. Fulari. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 5, 1819–1823 (2008).
- [5] V. Krylova, A. Milbrat, A. Embrechts, J. Baltrusaitis. *Appl. Surf. Sci.* **301**, 134–141 (2014).
- [6] R.S. Sharma, Y.A. Chang. *Bull. Alloy Phase Diagrams* **7**, 3, 263–269 (1986).
- [7] R. Sadanaga, S. Sueno. *Mineralog. J. Japan.* **5**, 2, 124–148 (1967).
- [8] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.A. Rempel. *Superlattices Microstruct.* **83**, 35–47 (2015).
- [9] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.A. Rempel. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 19, 12466–12471 (2015).
- [10] R.J. Cava, F. Reidinger, B.J. Wuensch. *J. Solid State Chem.* **31**, 1, 69–80 (1980).
- [11] T. Blanton, S. Misture, N. Dontula, S. Zdieszynski. *Powder Diffraction* **26**, 2, 110–118 (2011).
- [12] G.A. Martínez-Castañón, M.G. Sánchez-Loredo, H.J. Dorantes, J. R. Martínez-Mendoza, G. Ortega-Zarzosa, Ruiz Facundo. *Mater. Lett.* **59**, 4, 529–534 (2005).
- [13] C.M. Perrott, N.H. Fletcher. *J. Chem. Phys.* **50**, 6, 2344–2350 (1969).
- [14] F. Grønvold, E.F. Westrum. *J. Chem. Therm.* **18**, 4, 381–401 (1986).
- [15] С.И. Садовников, А.В. Чукин, А.А. Ремпель, А.И. Гусев. *ФТТ* **58**, 1, 32–38 (2015).
- [16] H. Okazaki, A. Takano. *Ztsch. Naturforsch. A* **40**, 10, 986–988 (1985).
- [17] С.И. Садовников, А.А. Ремпель. *Неорган. материалы* **51**, 8, 829–837 (2015).
- [18] X'Pert Plus Version 1.0. Program for Crystallography and Rietveld analysis Philips Analytical B. V. ©1999 Koninklijke Philips Electronics N. V.
- [19] A.I. Gusev, A.A. Rempel. *Nanocrystalline Materials*. Cambridge Intern. Sci. Publ., Cambridge (2004). 351 p.
- [20] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev. *J. Alloys Comp.* **586**, 105–112 (2014).
- [21] S.I. Sadovnikov, N.S. Kozhevnikova, A.A. Rempel, A. Magerl. *Thin Solid Films* **548**, 230–234 (2013).
- [22] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev. *J. Alloys Comp.* **610**, 196–202 (2014).
- [23] С.И. Садовников, А.И. Гусев. *ФТТ* **56**, 11, 2274–2278 (2014).
- [24] E.W. Montrol. *J. Chem. Phys.* **18**, 2, 183–185 (1950).
- [25] В.М. Кузнецов, В.И. Хромов. *ЖТФ* **79**, 6, 156–158 (2009).
- [26] W.T. Thompson, S.N. Flengas. *Can. J. Chem.* **49**, 9, 1550–1563 (1971).