

10,03

Упругие свойства нанокристаллических кубических сульфидов Ag_2S и ZnS

© С.И. Садовников

Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: sadovnikov@ihim.uran.ru

Поступила в Редакцию 29 марта 2021 г.

В окончательной редакции 29 марта 2021 г.

Принята к публикации 13 мая 2021 г.

Строение гетеронаноструктур $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$ рассмотрено с учетом анизотропии упругих свойств сульфидов Ag_2S и ZnS . Показано, что большое количество кубического сульфида цинка стабилизирует кубическую структуру $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ аргентита при 300 К в процессе осаждения гетеронаноструктур $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$ из коллоидных растворов. Оценены константы упругой жесткости c_{11} , c_{12} и c_{44} кубических аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ и сфалерита ZnS при температуре 300 К. Определены физически возможные варианты размещения атомов серебра на фиксированных кристаллографических позициях кубического аргентита. Показано, что энергетически наиболее выгодным является образование гетероструктур $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$, в которых границу раздела создают плоскость $(hk0)$ сфалерита ZnS и плоскость $(hk0.5)$ аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$. Расчет универсального критерия анизотропии упругих свойств кубических аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ и сфалерита ZnS показал, что изученные сульфиды серебра и цинка упруго анизотропны.

Ключевые слова: сульфид цинка, сульфид серебра, упругие свойства, гетеронаноструктура.

DOI: 10.21883/FTT.2021.09.51278.067

1. Введение

Полупроводниковые сульфиды Ag_2S и ZnS достаточно широко применяются в электронике, особенно в нанокристаллическом состоянии [1–4]. Заметное внимание привлекают гетеронаноструктуры на основе нанокристаллических сульфидов Ag_2S и ZnS [5–7], которые позволяют регулировать ширину запрещенной зоны и рассматриваются как перспективные наноматериалы для твердотельных УФ-лазеров, быстродействующих переключателей сопротивления, а также катализа.

Одним из методов получения гетеронаноструктур на основе нанокристаллических сульфидов цинка и серебра является соосаждение из водных коллоидных растворов [6,8,9].

В гетеронаноструктурах $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$ важная роль принадлежит границе раздела между сульфидами серебра и цинка, деформационные искажения на которой должны быть минимальны.

Для оценки деформационных искажений на границе раздела между сульфидами серебра и цинка нужны сведения об упругих характеристиках ZnS и Ag_2S . Упругие свойства кубического ZnS достаточно хорошо известны [10–14]. Низкотемпературная кубическая (пр. гр. $F\bar{4}3m$) модификация $\alpha\text{-ZnS}$ имеет кубическую структуру цинковой обманки или сфалерита ZnS (тип $B3$) и стабильна при температуре ниже 1290 К. Степень заполнения узлов металлической и неметаллической подрешеток сфалерита ZnS атомами Zn и S равна 1.

В электронике потенциально наиболее применим аргентит $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$, имеющий объемно-центрированную кубическую (оцк) (пр. гр. $Im\bar{3}m$) решетку. Недавно термическое расширение и теплоемкость крупно- и нанокристаллического сульфида серебра были измерены в температурном интервале 300–930 К [15–17], включающем область существования аргентита. Упругие свойства кубического (пр. гр. $Im\bar{3}m$) аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ определены в широкой области температур в работах [18,19].

Кристаллическая структура кубического аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ имеет ряд особенностей. Элементарная ячейка аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ содержит две формульные единицы Ag_2S . Четыре атома серебра Ag статистически распределены по 54 позициям $6(b)$ и $48(j)$ с вероятностями заполнения ~ 0.0978 и ~ 0.0711 соответственно [20]. Узлы подрешетки серебра, особенно $48(j)$, расположены настолько близко друг к другу, что размещение иона Ag^+ в одном из этих узлов делает невозможным заполнение ближайшего соседнего узла другим ионом серебра, поскольку диаметр иона Ag^+ больше расстояния между этими узлами. Физически это означает, что в решетке кубического аргентита 4 атома серебра находятся в непрерывном движении по 54 возможным для них кристаллографическим позициям. Такое непрерывное движение атомов Ag обеспечивает стабильность решетке кубического аргентита и его суперионную проводимость [21,22].

При температуре ниже 450 К кубический аргентит $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ превращается в моноклинный акантит $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$, что сопровождается искажением оцк-подрешетки атомов S в моноклинную подрешетку. Атомы Ag , стати-

стически распределенные по позициям $6(b)$ и $48(j)$ окк-структуры аргентита, концентрируются на позициях моноклинной структуры акантита и занимают их с вероятностью, близкой к единице. Согласно [19–21,23,24], структуру моноклинного акантита α -Ag₂S можно рассматривать как результат искажения окк-подрешетки атомов серы S в структуре кубического аргентита β -Ag₂S.

Основной целью настоящей работы является определение упругих характеристик монокристаллических кубических β -Ag₂S аргентита и ZnS сфалерита, образующих гетеронаноструктуры Ag₂S/ZnS, с учетом особенностей кристаллической структуры кубического сульфида серебра.

2. Результаты и обсуждение

Синтез гетеронаноструктур Ag₂S/ZnS и их анализ методами рентгеновской дифракции, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии были описаны ранее в работах [6,8,25].

Количественный анализ рентгенограмм синтезированных гетеронаноструктур Ag₂S/ZnS показал присутствие сильных дифракционных отражений кубического сфалерита ZnS и очень слабых отражений кубического аргентита β -Ag₂S [6,25]. Интенсивность дифракционных отражений сульфида серебра значительно меньше интенсивности отражений сульфида цинка вследствие малого относительного содержания Ag₂S в гетеронаноструктурах. Сильное уширение дифракционных отражений гетеронаноструктур свидетельствует о малом размере сульфидных частиц, составляющем примерно 10 nm, а также о наличии микродеформаций кристаллической решетки из-за ее деформационных искажений.

Образование гетеронаноструктур Ag₂S/ZnS было подтверждено ранее в работе [25] данными просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM). Центральная часть гетеронаночастицы образована сульфидом серебра, а поверхность наночастицы Ag₂S покрыта наночастицами кубического сульфида цинка ZnS. Наблюдаемые наборы дифракционных отражений, полученные с помощью Фурье-преобразования (FFT) электронно-микроскопических изображений, и наблюдаемые межплоскостные расстояния ~ 0.311 и ~ 0.246 nm соответствуют расстояниям между атомными плоскостями (111) кубического (пр.гр. $F\bar{4}3m$) ZnS и между атомными плоскостями (200) сульфида серебра с кубической (пр.гр. $Im\bar{3}m$) структурой аргентита β -Ag₂S. По электронно-микроскопическим данным индивидуальные наночастицы Ag₂S и ZnS являются монокристаллическими.

С учетом экспериментальных дифракционных и ТЕМ-данных можно предположить, что большое количество кубического сульфида цинка стабилизирует кубическую

структуру β -Ag₂S аргентита при 300 K в процессе осаждения гетеронаноструктур Ag₂S/ZnS из коллоидных растворов.

Согласно [19], постоянные упругой жесткости c_{11} , c_{12} и c_{44} кубического аргентита β -Ag₂S при 470 K равны 89.6, 4.0 и 17.2 GPa соответственно. Температурные зависимости постоянных упругой жесткости аргентита имеют вид $c_{ij}(T) = c_{ij}(470) + (470 - T)dc_{ij}/dT$, где $c_{ij}(470)$ и dc_{ij}/dT аргентита β -Ag₂S есть величины, найденные в работе [19]: $dc_{11}/dT = 0.0577$, $dc_{12}/dT = 0.0214$ и $dc_{44}/dT = 0.0108$ GPa · K⁻¹. В соответствии с этим константы упругой жесткости $c_{11}(300)$, $c_{12}(300)$ и $c_{44}(300)$ кубического аргентита β -Ag₂S при температуре 300 K равны 99.4, 7.6 и 19.0 GPa, а матрица констант упругой жесткости c_{ij} при 300 K имеет вид

$$\begin{pmatrix} 99.4 & 7.6 & 7.6 & 0 & 0 & 0 \\ 7.6 & 99.4 & 7.6 & 0 & 0 & 0 \\ 7.6 & 7.6 & 99.4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 19.0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 19.0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 19.0 \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Для кубического (пр.гр. $F\bar{4}3m$) ZnS со структурой типа B3 наиболее близки к упругим свойствам кубического Ag₂S данные [11,13]. Согласно [13], константы упругой жесткости кубического сфалерита ZnS при $T = 0$ K равны $c_{11} = 96.9$, $c_{12} = 48.3$ и $c_{44} = 55.8$ GPa.

Величины c_{ij} сульфида цинка ZnS с кубической (пр.гр. $F\bar{4}3m$) структурой сфалерита при температуре 300 K можно оценить, используя температурные зависимости изотермического модуля всестороннего сжатия B , представленные в работе [14]. Согласно [14], наклон dB/dT равен -0.0109 GPa · K⁻¹. В первом приближении будем полагать, что относительное уменьшение постоянной c_{11} с ростом температуры от 0 до 300 K такое же, как уменьшение модуля всестороннего сжатия B . Константы c_{ij} сульфида ZnS при 300 K можно представить как $c_{ij}(T) = c_{ij}(0) + Tdc_{ij}/dT$. Согласно оценке, выполненной для ZnS, значения c_{11}/dT , dc_{12}/dT и dc_{44}/dT равны -0.0109 , -0.0057 и -0.022 GPa · K⁻¹ соответственно. С учетом данных [13] по $c_{ij}(0)$ и найденных величин dc_{ij}/dT , матрица констант упругой жесткости c_{ij} кубического сфалерита ZnS при температуре 300 K имеет следующий вид:

$$\begin{pmatrix} 93.6 & 46.6 & 46.6 & 0 & 0 & 0 \\ 46.6 & 93.6 & 46.6 & 0 & 0 & 0 \\ 46.6 & 46.6 & 93.6 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 49.2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 49.2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 49.2 \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Все константы упругой жесткости c_{ij} приведены в GPa.

Постоянные упругой жесткости c_{11} , c_{12} , c_{44} и постоянные упругой податливости s_{11} , s_{12} , s_{44} для кубических кристаллов связаны известными соотношениями: $s_{44} = 1/c_{44}$, $s_{11} = (c_{11} + c_{12})/[(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})]$ и $s_{12} = -c_{12}/[(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})]$ [26].

При 300 К компоненты тензора податливости арсенида β - Ag_2S равны $s_{11} = 10.17 \cdot 10^{-12}$, $s_{12} = -0.72 \cdot 10^{-12}$ и $s_{44} = 52.63 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$, компоненты тензора податливости сфалерита ZnS равны $s_{11} = 15.97 \cdot 10^{-12}$, $s_{12} = -5.31 \cdot 10^{-12}$ и $s_{44} = 20.33 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$.

Для кубических монокристаллов зависимости модуля Юнга E и коэффициента Пуассона μ от направления $[hkl]$ имеют вид [27]:

$$E_{hkl} = \frac{1}{s_{11} - 2(s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2}s_{44})\Gamma},$$

$$\mu_{hkl} = \frac{1 - E_{hkl}(s_{11} + 2s_{12})}{2}, \quad (3a)$$

где

$$\Gamma = \frac{h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \quad (3b)$$

— параметр, учитывающий направление.

Модуль сдвига G_{hkl} и модуль всестороннего сжатия B равны

$$G_{hkl} = 1/[2s_{11} - 2s_{12} - 6(s_{11} - s_{12}s_{44}/2)\Gamma],$$

$$B = (c_{11} + 2c_{12})/3 = 1/[3(s_{11} + 2s_{12})]. \quad (4)$$

Из (4) ясно, что модуль сжатия B кубических кристаллов изотропен.

Полученные данные по s_{11} , s_{12} и s_{44} позволяют найти распределения упругих характеристик монокристаллических частиц кубических арсенида β - Ag_2S и сфалерита ZnS от направления $[hkl]$.

Модуль Юнга E_{hkl} кубического арсенида β - Ag_2S имеет максимальную величину в направлениях $[100]$, $[010]$ и $[001]$ и противоположных направлениях. При 300 К максимальный модуль Юнга E_{hkl} равен ~ 98.3 ГПа, а минимальная величина ~ 47.2 ГПа модуля Юнга E_{hkl} арсенида β - Ag_2S наблюдается в восьми эквивалентных направлениях $[\pm 1 \pm 1 \pm 0.6]$.

Зависимости упругих свойств кубического арсенида β - Ag_2S от направления $[hkl]$, рассчитанные для температуры 300 К, показаны на рис. 1. Распределения модуля Юнга E_{hkl} (рис. 1, $a-1, c$) и модуля сдвига G_{hkl} (рис. 1, $d-1, f$) показаны в плоскостях (100), (110) и (111) распределения коэффициента Пуассона μ_{hkl} (рис. 1, g) и модуля всестороннего сжатия B_{hkl} (рис. 1, h) показаны в плоскости (100). При 300 К максимальный модуль E_{hkl} арсенида в плоскости (100) равен ~ 98.0 ГПа. Минимальную величину ~ 55.9 ГПа модуль E_{hkl} арсенида β - Ag_2S имеет в четырех эквивалентных направлениях $[\pm 1 \pm 1 \pm 0]$. Максимальный и минимальный модули сдвига G_{hkl} кубического сульфида серебра β - Ag_2S в плоскости (100) равны ~ 45.9

и ~ 22.2 ГПа соответственно (рис. 1, d). Величина коэффициента Пуассона μ_{hkl} в плоскости (100) меняется от 0.0686 для направлений $[100]$ и $[010]$ и противоположных направлений до 0.2542 для направлений $[\pm 1 \pm 1 \pm 0]$ (рис. 1, g). Модуль всестороннего сжатия B арсенида изотропен и при 300 К равен ~ 37.9 ГПа (рис. 1, h).

Модуль Юнга E_{hkl} кубического ZnS имеет максимальное значение ~ 116.6 ГПа в восьми эквивалентных направлениях $[1 \pm 1 \pm 0.6]$. При 300 К минимальный модуль Юнга кубического ZnS равен ~ 62.5 ГПа и наблюдается в направлениях $[100]$, $[010]$ и $[001]$ и обратных направлениях.

Зависимости упругих свойств кубического сфалерита ZnS от направления $[hkl]$, рассчитанные для температуры 300 К, показаны на рис. 2. Распределения модуля Юнга E_{hkl} (рис. 2, $a-2, c$) и модуля сдвига G_{hkl} (рис. 2, $d-2, f$) показаны в плоскостях (100), (110) и (111), распределения коэффициента Пуассона μ_{hkl} (рис. 2, g) и модуля всестороннего сжатия B_{hkl} (рис. 2, h) показаны в плоскости (100). При 300 К максимальную величину ~ 95.9 ГПа модуль Юнга E_{hkl} кубического сфалерита ZnS принимает в направлениях $[\pm 1 \pm 1 \pm 0]$; минимальную величину ~ 62.5 ГПа модуль E_{hkl} имеет в направлениях $[\pm 100]$ и $[0 \pm 1 \pm 0]$. Модуль сдвига G_{hkl} сфалерита в плоскости (100) имеет максимальную величину ~ 38.6 ГПа в направлениях $[\pm 1 \pm 1 \pm 0]$. Минимальный модуль сдвига ~ 23.5 ГПа соответствует направлениям $[\pm 1 \pm 0]$ и $[0 \pm 1 \pm 0]$. Величина коэффициента Пуассона μ_{hkl} в плоскости (100) меняется от 0.241 для направлений $[\pm 1 \pm 1 \pm 0]$ до 0.331 для направлений $[\pm 1 \pm 0]$ и $[0 \pm 1 \pm 0]$ (рис. 2, g). Модуль всестороннего сжатия B сфалерита ZnS изотропен и при 300 К равен ~ 61.7 ГПа (рис. 2, h).

Статистическое распределение 4 атомов серебра по 54 узлам металлической подрешетки арсенида с вероятностями заполнения $\ll 1$ создает множество вариантов размещения атомов Ag с вероятностью, равной 1, на фиксированных позициях.

Реально расстояния между атомами Ag в кубическом арсениде должны быть больше, чем удвоенный атомный радиус серебра, т.е. чем ~ 2.52 Å. Другими словами, четыре атома Ag в кубическом сульфиде серебра могут находиться на расстоянии не менее 2.52 Å друг от друга. С учетом этого и размещения атомов серебра на 54 позициях кубической решетки арсенида, имеются 316251 вариант размещения атомов серебра в кубической решетке. На самом деле число таких размещений больше, так как нужно учитывать также те позиции, в которых какая-либо координата, равная 0, меняется на 1. С учетом этого число вариантов размещения атомов Ag на произвольных четырех позициях равно 2551190. Среди этих размещений интерес представляют те, в которых минимальное расстояние между атомами серебра превышает 2.52 Å. Число таких размещений равно 596898. Большинство этих вариантов размещения эквивалентны, и их можно получить один из другого с

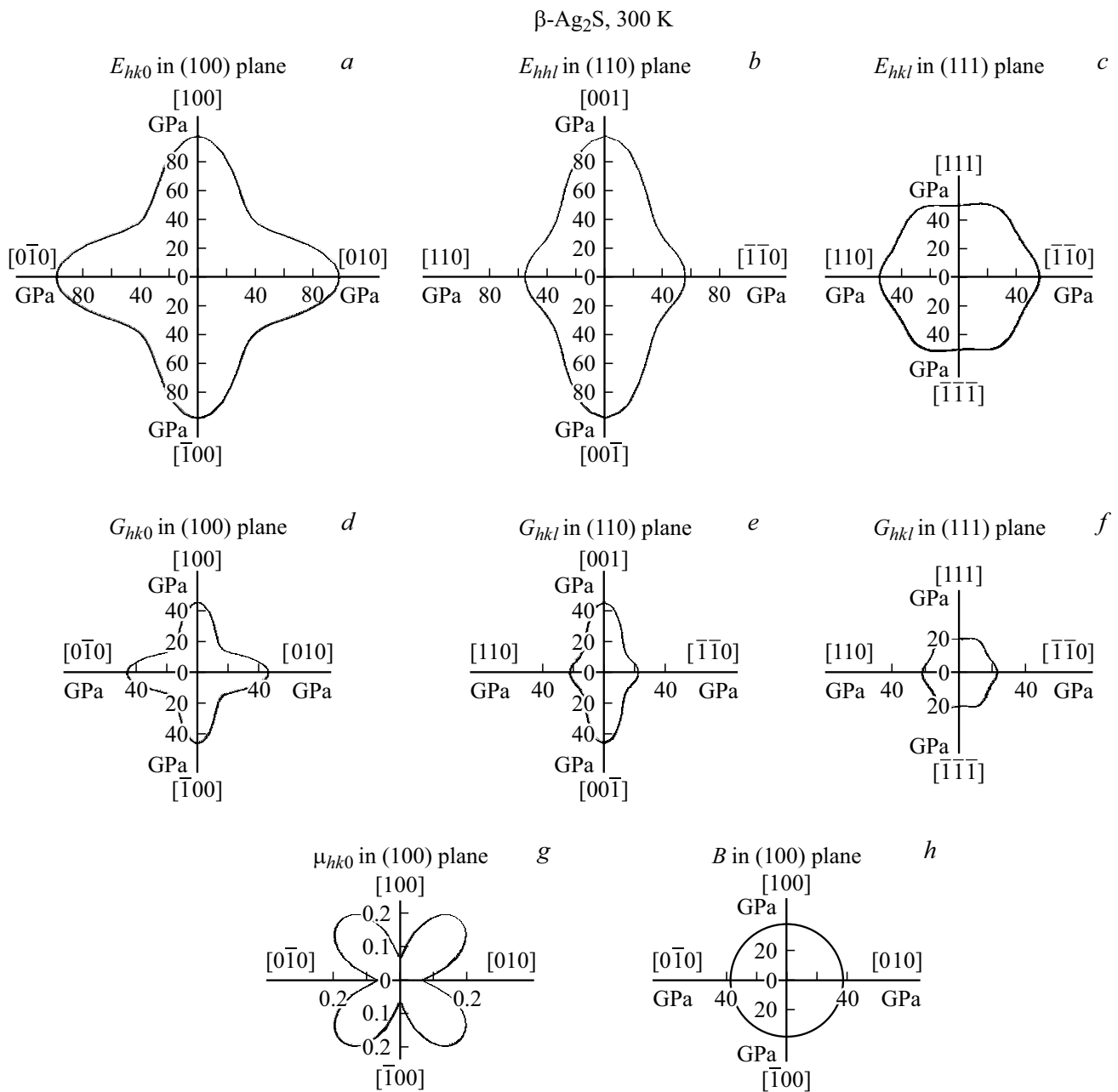


Рис. 1. Зависимости упругих характеристик кубического аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ от кристаллографического направления при 300 K: *a, b, c* — распределение модуля Юнга E_{hkl} в плоскостях (100), (110) и (111); *d, e, f* — распределения модуля сдвига G_{hkl} в плоскостях (100), (110) и (111); *g, h* — распределения в плоскости (100) коэффициента Пуассона μ_{hkl} и модуля всестороннего сжатия B_{hkl} .

помощью вращения. Число неэквивалентных вариантов размещения 4 атомов Ag равно 13116.

Среди модельных неэквивалентных вариантов размещения атомов серебра существуют такие варианты, когда часть атомов Ag занимает четыре кристаллографические позиции, расположенные в одной плоскости в границах элементарной ячейки аргентита. При моделировании размещения следует учитывать, что в объеме, соответствующем элементарной ячейке аргентита, должно находиться 4 атома Ag. Моделирование

показало, что четыре из шести кристаллографических позиций таких размещений имеют одинаковую координату $z \equiv l$, причем величина z составляет 0.1694, 0.3306, 0.4213, 0.5, 0.6694 или 0.8306. Как пример на рис. 3 показано модельное размещение атомов серебра, когда атомы Ag занимают две позиции типа (*b*) и две позиции типа (*j*), находящиеся в одной плоскости с $z = 0.5$ ячейки, которая по объему и возможным кристаллографическим позициям соответствует кубическому аргентиту. Вероятности заполнения всех шести

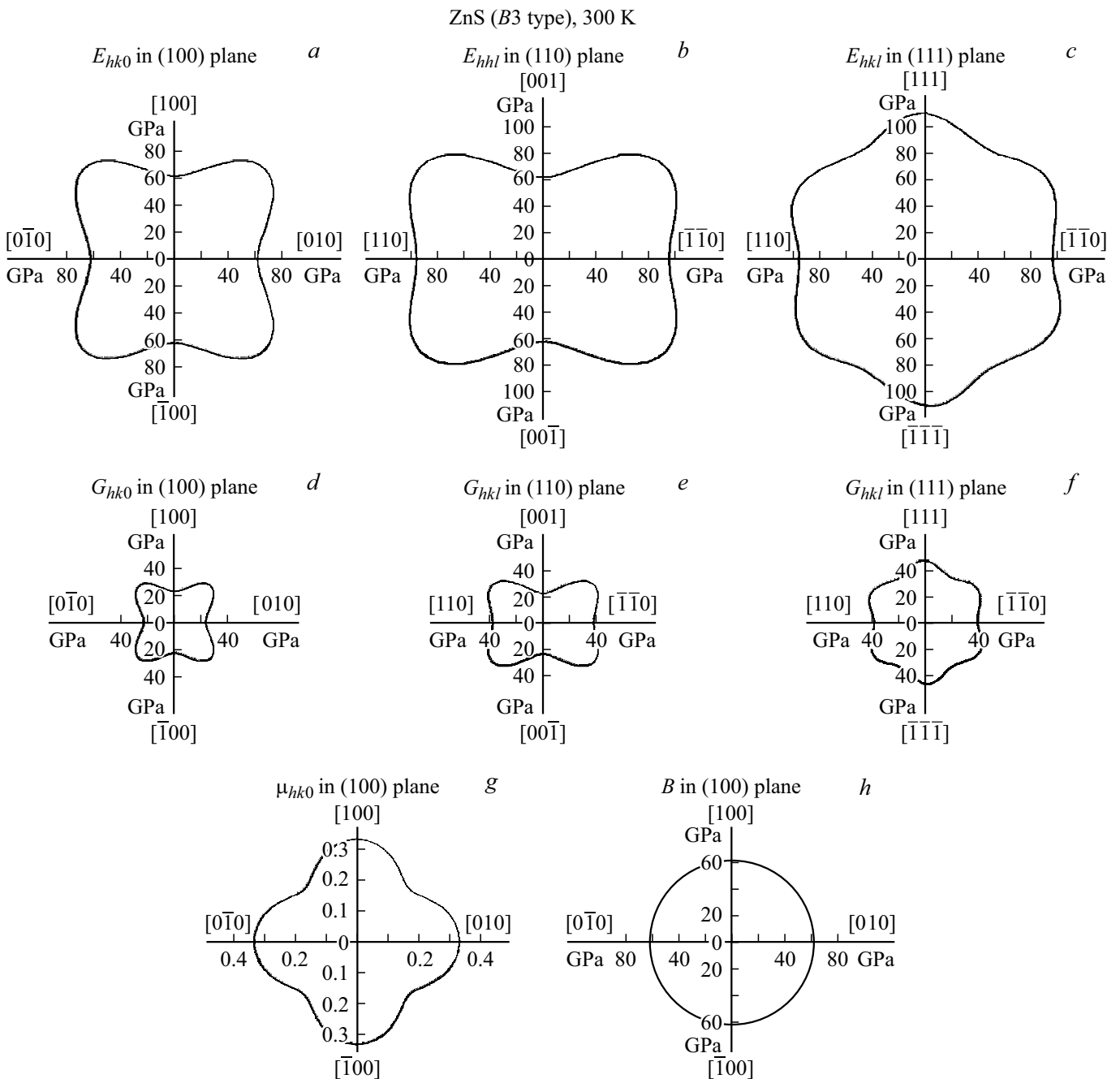


Рис. 2. Распределения упругих характеристик кубического сфалерита ZnS от кристаллографического направления при 300 K: *a, b, c* — распределение модуля Юнга E_{hkl} в плоскостях (100), (110) и (111); *d, e, f* — распределения модуля сдвига G_{hkl} в плоскостях (100), (110) и (111); *g, h* — распределения в плоскости (100) коэффициента Пуассона μ_{hkl} и модуля всестороннего сжатия B_{hkl} .

позиций атомами Ag в этой ячейке равны 1. Однако по симметрии эта ячейка не является элементарной, атомные координаты и межатомные расстояния Ag-Ag в ней приведены в табл. 1.

Расчет модуля сдвига G_{hkl} аргентита в плоскостях (hkl) с $l = 0.1694, 0.3306, 0.4213, 0.5, 0.6694$ или 0.8306 показал, что максимальную величину модуль сдвига G_{hkl} принимает в направлениях $[\pm 10l]$ и $[0 \pm 1l]$, а минимальную величину модуль сдвига G_{hkl} аргентита

β -Ag₂S имеет в четырех эквивалентных направлениях $[\pm 1 \pm 1l]$. С ростом величины l модуль сдвига в целом уменьшается.

Наименьшие деформационные искажения на границе раздела между сульфидами серебра и цинка в гетероструктурах Ag₂S/ZnS будут наблюдаться при минимальной разнице модулей сдвига сульфидов β -Ag₂S и ZnS. В отличие от аргентита β -Ag₂S со статистическим распределением атомов Ag, кубический сфалерит ZnS

Таблица 1. Модельное размещение атомов Ag на двух позициях типа (b) и двух позициях типа (j), расположенных в одной плоскости с $z = 0.5$ кубической ячейки, которая по объему и возможным кристаллографическим позициям соответствует аргентиту β -Ag₂S

Атом	Атомные координаты			Пара атомов Ag	Межатомное расстояние d (Å)
	x	y	z		
Ag83 (b)	1.0	0	0.5	Ag83(b)–Ag48(j)	4.0604
Ag48 (j)	0.1694	0.0878	0.5	Ag48(j)–Ag84(b)	4.5104
Ag84 (b)	0	1.0	0.5	Ag84(b)–Ag69(j)	4.5104
Ag69 (j)	0.9122	0.8306	0.5	Ag69(j)–Ag83(b)	4.0604
Ag83 (b)	1.0	0	0.5	Ag83(b)–Ag86(b)	4.2101
Ag86 (b)	0.5	0.5	1.0	Ag86(b)–Ag84(b)	4.2101
Ag84 (b)	0	1.0	0.5	Ag84(b)–Ag59(j)	3.2561
Ag59 (j)	0.5	0.8306	0.0878	Ag59(j)–Ag83(b)	5.1214
Ag69 (j)	0.9122	0.8306	0.5	Ag69(j)–Ag86(b)	3.5365
Ag86 (b)	0.5	0.5	1.0	Ag86(b)–Ag48(j)	3.5365
Ag48 (j)	0.1694	0.0878	0.5	Ag48(j)–Ag59(j)	4.4315
Ag59 (j)	0.5	0.8306	0.0878	Ag59(j)–Ag69(j)	2.8339

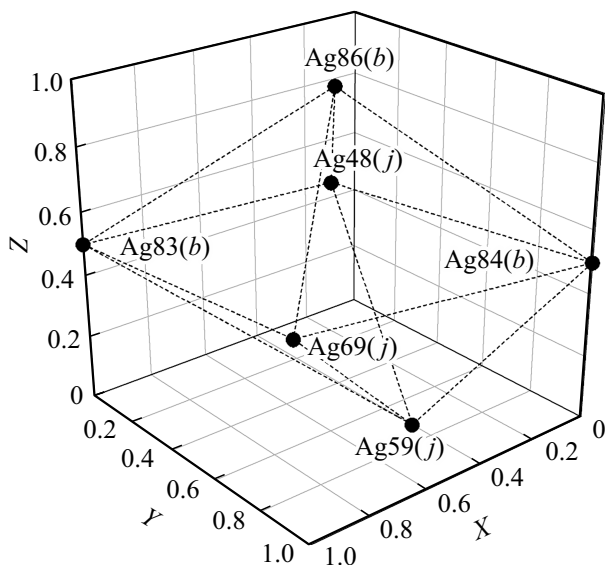


Рис. 3. Модельное размещение атомов серебра: часть атомов Ag занимают две позиции типа (b) и две позиции типа (j), находящиеся в одной плоскости с $z = 0.5$ ячейки, которая по объему и возможным кристаллографическим позициям соответствует кубическому аргентиту.

характеризуется фиксированным размещением атомов Zn и S в элементарной ячейке, поэтому модуль сдвига кубического сфалерита ZnS определен однозначно. В кубическом аргентите β -Ag₂S имеются 13116 неэквивалентных вариантов размещения 4 атомов Ag. Для образования гетероструктур Ag₂S/ZnS наиболее благоприятны те размещения атомов Ag в аргентите β -Ag₂S, когда часть атомов Ag занимает четыре кристаллографические позиции, находящиеся в одной плоскости. Согласно [28], наименьшая энергия упругой деформации в бинарных или псевдобинарных системах наблюдается

при минимальной разнице модулей сдвига компонентов. Поэтому энергетически наиболее выгодными будут гетероструктуры Ag₂S/ZnS с минимальной разницей модулей сдвига сульфидов β -Ag₂S и ZnS.

В соответствии с [28], зависимость энергии упругой деформации E_{str} от состава гетероструктуры (Ag₂S)_{1-x}(ZnS)_x можно представить в виде

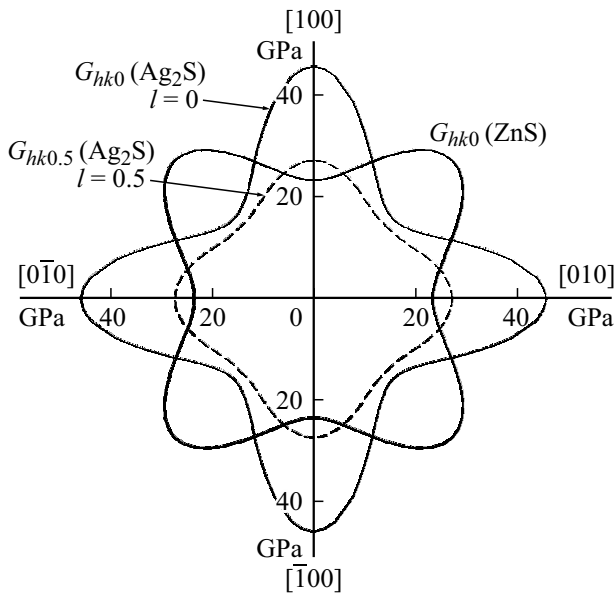
$$E_{str} = 2x(1-x)(V_{Ag_2S} - V_{ZnS})^2 \times [(1-x)G_{Ag_2S}/V_{Ag_2S} + xG_{ZnS}/V_{ZnS}]/3, \quad (5)$$

где G_{Ag_2S} и G_{ZnS} — модули сдвига сульфидов Ag₂S и ZnS; $V_{Ag_2S} = 3.43 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ и $V_{ZnS} = 2.39 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ — молярные объемы сульфидов Ag₂S и ZnS; x — относительное содержание сульфида цинка ZnS в гетеронаноструктуре (Ag₂S)_{1-x}(ZnS)_x. Согласно [6,25], в синтезированных гетеронаноструктурах максимальное содержание сульфида серебра $(1-x)$ достигает ~ 0.09 .

Сравнение и количественный анализ модулей сдвига G_{hkl} аргентита, рассчитанных для плоскостей (hkl) при разных l , с одной стороны, с модулем сдвига G_{hk0} сфалерита, с другой стороны, показывают следующее. Наиболее близок к модулю сдвига G_{hk0} сфалерита ZnS модуль сдвига аргентита β -Ag₂S, соответствующий плоскости $(hk0.5)$ (рис. 4). Из проведенного расчета следует, что средняя величина модуля сдвига G_{hk0} сфалерита ZnS составляет ~ 30.5 GPa, а средняя величина модуля сдвига аргентита β -Ag₂S в плоскости $(hk0.5)$ равна ~ 23.4 GPa. Таким образом, энергетически наиболее выгодным является образование гетероструктур Ag₂S/ZnS, в которых границу раздела создаст плоскость $(hk0)$ сфалерита ZnS и плоскость $(hk0.5)$ аргентита β -Ag₂S. Расчет энергии упругой деформации E_{str} гетеронаноструктуры (Ag₂S)_{1-x}(ZnS)_x с $(1-x) = 0.09$ с учетом средних величин модулей сдвига сфалерита

Таблица 2. Постоянные упругой жесткости c_{ij} (GPa), постоянные упругой податливости s_{ij} (10^{-12} Pa $^{-1}$), модули сжатия B (GPa) и сдвига G (GPa) кубических сульфидов $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ и ZnS при 300 К

Сульфид (простр. группа)	c_{11}	c_{12}	c_{44}	s_{11}	s_{12}	s_{44}	$B_V = B_R$	G_V	G_R	A^U
$\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ ($m\bar{3}m$)	99.4	7.6	19.0	10.17	-0.72	52.63	38.2	29.8	24.8	1.008
ZnS ($F\bar{4}3m$)	93.6	46.6	49.2	15.97	-5.31	20.33	62.3	38.9	34.2	0.687

**Рис. 4.** Сравнение модулей сдвига G_{hkl} кубического аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ в плоскости (hkl) с $l = 0$ и 0.5 с модулем сдвига G_{hk0} кубического сфалерита ZnS .

и аргентита $G_{\text{ZnS}(hk0)} = 30.5$ Pa и $G_{\text{Ag}_2\text{S}(hk0.5)} = 23.4$ GPa показал, что $E_{\text{str}} = 7145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Поверхностную энергию γ границы раздела в первом приближении можно оценить как $\gamma = E_{\text{str}}/S$, где S — площадь поверхности границы раздела. Площадь поверхности границы раздела можно найти как среднюю величину $S = (V_{\text{ZnS}}/D_{\text{ZnS}} + V_{\text{Ag}_2\text{S}}/D_{\text{Ag}_2\text{S}})/2$ где D_{ZnS} и $D_{\text{Ag}_2\text{S}}$ — размер наночастиц ZnS и Ag_2S . По данным ТЕМ размер наночастиц сульфидов цинка и серебра примерно одинаков и равен ~ 10 nm, поэтому $S = 2910 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Поверхностная энергия γ границы раздела $\text{Ag}_2\text{S}(110.5)/\text{ZnS}(110)$ гетеронаноструктуры $(\text{Ag}_2\text{S})_{1-x}(\text{ZnS})_x$ с $(1-x) = 0.09$ при такой величине S равна $\sim 2.5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$. Ясно, что поверхностная энергия γ границы раздела обсуждаемой гетеронаноструктуры $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$ должна быть больше, чем поверхностные энергии отдельных сульфидов. В литературе нет сведений о поверхностной энергии аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$, но для сравнения можно указать поверхностную энергию сфалерита ZnS . По литературным данным [29] поверхностная энергия сфалерита $\text{ZnS}(110)$ равна $0.47 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$. Это в несколько раз меньше, чем энергия границы

раздела в рассмотренной гетеронаноструктуре сульфида цинка с кубическим сульфидом серебра, и качественно подтверждает правильность оценки энергии границы раздела γ изученных гетеронаноструктур $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$. Оценки энергии границы раздела γ гетеронаноструктур $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$ качественно согласуются с результатами, полученными на нанокристаллических пленках сульфида свинца [30,31].

Расчет зависимостей упругих модулей кубических аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ и сфалерита ZnS от направления $[hkl]$ обнаружил их анизотропию (см. рис. 1, 2). Количественно величину анизотропии можно оценить, используя метод Фохта–Ройса–Хилла [32] и универсальный критерий анизотропии $A^U = 5G_V/G_R + B_V/B_R - 6$ [33], где B_V и B_R — верхний и нижний пределы модуля сжатия B , а G_V и G_R — верхний и нижний пределы модуля сдвига G соответственно

$$B_V = [c_{11} + c_{22} + c_{33} + 2(c_{12} + c_{13} + c_{23})]/9, \quad (6a)$$

$$B_R = 1/[s_{11} + s_{22} + s_{33} + 2(s_{12} + s_{13} + s_{23})], \quad (6b)$$

$$G_V = [c_{11} + c_{22} + c_{33} + 3(c_{44} + c_{55} + c_{66}) - (c_{12} + c_{13} + c_{23})]/15, \quad (6c)$$

$$G_R = 15/[4(s_{11} + s_{22} + s_{33}) - 4(s_{12} + s_{13} + s_{23}) + 3(s_{44} + s_{55} + s_{66})]. \quad (6d)$$

Соотношения (6a)–(6г) для кубических кристаллов упрощаются и имеют вид [26,32]:

$$B_V = (c_{11} + 2c_{12})/3, \quad (7a)$$

$$B_R = 1/[3(s_{11} + 2s_{12})], \quad (7b)$$

$$G_V = (c_{11} + 3c_{44} - c_{12})/5, \quad (7c)$$

$$G_R = 5/[4(s_{11} - s_{12}) + 3s_{44}] \equiv 5c_{44}(c_{11} - c_{12})/[4c_{44} + 3(c_{11} - c_{12})]. \quad (7d)$$

Поскольку $c_{11} + 2c_{12} = 1/(s_{11} + 2s_{12})$, то легко видеть, что для кубических кристаллов модуль сжатия $B_V = B_R$.

Средние по Фохту–Ройсу–Хиллу модули сжатия и сдвига для нанокристаллических кубических сульфидов $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ и ZnS приведены в табл. 2. Для температуры 300 К критерии анизотропии A^U кубических аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ и сфалерита ZnS равны 1.008 и 0.687 (табл. 2). Значения A^U показывают, что изученные кубические аргентит и сфалерит ZnS упруго анизотропны.

3. Заключение

Экспериментальные дифракционные и ТЕМ-данные позволяют предположить, что большое количество кубического сульфида цинка стабилизирует кубическую структуру β - Ag_2S аргентита при 300 К в процессе осаждения гетеронаноструктур $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$ из коллоидных растворов.

Оценены константы упругой жесткости c_{11} , c_{12} и c_{44} кубических аргентита β - Ag_2S и сфалерита ZnS при температуре 300 К.

Определены физически возможные варианты размещения атомов серебра с минимальным межатомным расстоянием $\text{Ag}-\text{Ag}$ более 2.52 Å на фиксированных кристаллографических позициях кубического аргентита.

Показано, что энергетически наиболее выгодным является образование гетероструктур $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$, в которых границу раздела создают плоскость $(hk0)$ сфалерита ZnS и плоскость $(hk0.5)$ аргентита β - Ag_2S . Оценена энергия границы раздела гетеронаноструктуры $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$.

Расчет универсального критерия анизотропии упругих свойств кубических аргентита β - Ag_2S и сфалерита ZnS показал, что изученные сульфиды серебра и цинка упруго анизотропны.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-79-10101) в ИХТТ УрО РАН.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev. *J. Mater. Chem. A* **5**, 34, 17676 (2017).
- [2] X. Fang, T. Zhai, U.K. Gautam, L. Li, L. Wu, Y. Bando, D. Golberg. *Progr. Mater. Sci.* **56**, 2, 175 (2011).
- [3] S.I. Sadovnikov, A.A. Rempel, A.I. Gusev. *Nanostructured Lead, Cadmium and Silver Sulfides: Structure, Nonstoichiometry and Properties*. Springer Int. Publ. AG, Cham-Heidelberg (2018). 331 p.
- [4] С.И. Садовников. *Усп. химии* **88**, 6, 571 (2019).
- [5] G. Murugadoss, R. Jayavel, M. Rajesh Kumar, R. Thangamuthu. *Appl. Nanosci.* **6**, 4, 503 (2016).
- [6] S.I. Sadovnikov, A.V. Ishchenko, I.A. Weinstein. *J. Alloys Comp.* **831**, 154846 (2020).
- [7] S.I. Sadovnikov, I.A. Balyakin. *Comp. Mater. Sci.* **184**, 109821 (2020).
- [8] С.И. Садовников, А.В. Ищенко, И.А. Вайнштейн. *Журн. неорган. химии* **65**, 9, 1183 (2020).
- [9] X. Zhang, X. Liu, L. Zhang, D. Li, S. Liu. *J. Alloys Comp.* **655**, 38 (2016).
- [10] R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Sahnoun, Ali.H. Reshak, H. Baltache, M. Rabah. *Comp. Mater. Sci.* **38**, 1, 29 (2006).
- [11] M. Bilge, S.O. Kart, H.H. Kart. *Mater. Chem. Sol.* **111**, 2, 559 (2008).
- [12] R. Chen, X.F. Li, L.C. Cai, J. Zhu. *Solid State Commun.* **139**, 5, 246 (2006).
- [13] Dai Wei, Song Jin-Fan, Wang Ping, Lu Cheng, Lu Zhi-Wen, Tan Xiao-Ming. *Ztschr. Naturforsch.* **66a**, 10-11, 656 (2011).
- [14] G. Ulian, G. Valdre. *Acta Cryst. B* **75**, 6, 1042 (2019).
- [15] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.V. Chukin, A.A. Rempel. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 6, 4617 (2016).
- [16] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev. *J. Therm. Anal. Calor.* **131**, 2, 1155 (2018).
- [17] A.I. Gusev, S.I. Sadovnikov. *Thermochim. Acta* **660**, 1 (2018).
- [18] С.И. Садовников. *Письма в ЖЭТФ* **112**, 3, 203 (2020).
- [19] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 4, 2914 (2021).
- [20] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.A. Rempel. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 32, 20495 (2015).
- [21] С.И. Садовников, А.И. Гусев. *ЖЭТФ* **156**, 6(12), 1101 (2019).
- [22] S.I. Sadovnikov, E.Yu. Gerasimov. *Nanoscale Adv.* **1**, 4, 1581 (2019).
- [23] A.J. Frueh. *Ztschr. Kristallographie* **110**, 136 (1958).
- [24] R. Sadanaga, S. Sueno. *Mineralog. J. Jpn.* **5**, 124 (1967).
- [25] С.И. Садовников, И.Д. Попов. *ФТТ* **62**, 11, 1787 (2020).
- [26] R.E. Newnham. *Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure*. Oxford Univ. Press, Oxford-N.Y. (2005). P. 104-109.
- [27] T. Gnäupel-Herold, P.C. Brand, H.J. Prask. *J. Appl. Cryst.* **31**, 6, 929 (1998).
- [28] A.G. Knapton. *J. Less-Commun. Met.* **2**, 2, 113 (1960).
- [29] S.-H. Na, C.-H. Park. *J. Kor. Phys. Soc.* **54**, 9(2), 867 (2009).
- [30] С.И. Садовников, А.А. Ремпель. *ФТТ* **51**, 11, 2237 (2009).
- [31] S.I. Sadovnikov, N.S. Kozhevnikova, A.A. Rempel, A. Magerl. *Thin Solid Films* **548**, 230 (2013).
- [32] R. Hill. *Proc. Phys. Soc. A* **65**, 5, 349 (1952).
- [33] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 055504 (2008).

Редактор Ю.Э. Кутяев