

ЯМР моноклинного сульфида серебра α -Ag₂S

© А.А. Валеева¹, К.Н. Михалев², Е.В. Суворкова², С.И. Садовников¹, А.И. Гусев¹

¹ Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: valeevaar@mail.ioffe.ru, anibla_v@mail.ru

Поступила в Редакцию 30 января 2025 г.

В окончательной редакции 31 января 2025 г.

Принята к публикации 2 февраля 2025 г.

Методом ЯМР на ядрах ¹⁰⁹Ag изучено строение моноклинного порошка сульфида серебра α -Ag₂S. Установлено, что спектр ЯМР ¹⁰⁹Ag моноклинного сульфида α -Ag₂S представляет собой одиночную узкую линию, ширина которой слабо меняется с температурой в диапазоне 85–295 К. При температуре ниже 200 К наблюдается значительный рост изотропной компоненты тензора сдвига K_{iso} ядер ¹⁰⁹Ag в порошке Ag₂S. Обнаружена аномально низкая величина времени T_2 спин-спиновой релаксации на ядрах ¹⁰⁹Ag. С помощью моделирования показано, что при понижении температуры в сульфиде серебра кроме описанного в литературе акантита могут образовываться другие фазы сульфида серебра Ag₂S, производные от высокотемпературного аргентита β -Ag₂S и имеющие иные структуры. Показано, что в зонной структуре всех модельных предсказанных фаз Ag₂S наблюдается запрещенная зона шириной 0.6–1.5 eV, указывающая на их полупроводниковые свойства.

Ключевые слова: сульфид серебра, изотоп ¹⁰⁹Ag, изотропный сдвиг, время спин-спиновой релаксации, предсказанные низкотемпературные фазы Ag₂S.

DOI: 10.61011/FTT.2025.02.59978.21-25

1. Введение

Полупроводниковые наноструктурированные сульфиды весьма важны для разных областей применения. Среди них большое внимание привлекает наноструктурированный сульфид серебра Ag₂S [1–3], являющийся полупроводником при температуре ниже 450 К, и суперионным проводником при температуре больше 452 К.

Согласно фазовой диаграмме системы Ag-S [4,5], сульфид серебра Ag₂S имеет три основные полиморфные модификации. Низкотемпературная полупроводниковая фаза α -Ag₂S с моноклинной структурой (акантит) существует при температуре ниже $\sim$ 450 К. Кубическая фаза β -Ag₂S (аргентит) в равновесных условиях существует в температурном интервале 452–859 К, имеет объемноцентрированную (ОЦК) подрешетку атомов серы и обладает суперионной проводимостью. Высокотемпературная кубическая фаза γ -Ag₂S с гранецентрированной кубической подрешеткой атомов серы стабильна при температуре от $\sim$ 860 К до температуры плавления.

Потенциальное применение наноструктурированного сульфида серебра наиболее перспективно в микро- и наноэлектронике, где в энергонезависимых устройствах памяти и резистивных переключателях используются гетеронаноструктуры Ag₂S/Ag. Их действие основано на восстановлении катионов Ag⁺ сульфида серебра до атомов металлического серебра Ag, превращении акантита α -Ag₂S в аргентит β -Ag₂S и возникновении проводя-

щего канала из серебра Ag и аргентита β -Ag₂S [6,7]. Благодаря особенностям зонной структуры гибридные гетеронаноструктуры Ag₂S/Ag проявили повышенную эффективность в гетерогенном и фотокатализе [8,9].

Ag₂S используется как элемент оптических и электронных устройств (фотогальванические ячейки, фотопроводники, биосенсоры и биомаркеры, датчики инфракрасного излучения) [10] и как суперионный проводник [11–13]. Все виды наноструктурированного сульфида серебра обладают значительной антибактериальной активностью. Нановолокна Ag₂S применяются в фотовыключателях и кислородных датчиках.

Квантовые точки Ag₂S обнаруживают высокую фотолюминесценцию и отличную фотостабильность. Поэтому квантовые точки Ag₂S размером менее 3–4 nm можно использовать как люминофоры или биомаркеры для инфракрасной области излучения.

2. Результаты и обсуждение

Порошки сульфида серебра синтезировали химическим осаждением из водных растворов нитрата серебра AgNO₃, сульфида натрия Na₂S и цитрата натрия Na₃C₆H₅O₇. Произведение растворимости K_{sp} сульфида серебра является малой величиной и при температуре 298 К составляет $K_{sp} = 6.3 \cdot 10^{-50}$ [3], поэтому осаждение сульфида серебра происходит почти мгновенно. Методика синтеза порошков Ag₂S с заданным средним размером наночастиц подробно описана ранее [3,14].

Синтезированные порошки 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 хорошей статистикой. Определение параметров кристаллической решетки и окончательное уточнение структуры синтезированных порошков сульфида серебра проводили с помощью программного пакета X'Pert HighScore Plus [15]. Средний размер D частиц (более точно — областей когерентного рассеяния ОКР) в синтезированных микрокристаллических порошках сульфида серебра оценивали методом рентгеновской дифракции по уширению $\beta(2\theta)$ дифракционных отражений, используя зависимость приведенного уширения отражений $\beta^*(2\theta) = [\beta(2\theta) \cos \theta]/\lambda$ от вектора рассеяния $s = (2 \sin \theta)/\lambda$.

Рентгенограмма синтезированного порошка моноклинного сульфида серебра $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ показана на рис. 1. Многие дифракционные отражения порошка перекрываются. Количественное уточнение рентгенограммы порошка сульфида серебра и сравнение с данными [14] показали, что наблюдаемый набор дифракционных отражений соответствует моноклинному (пр. гр. $P2_1/c$) акантиту $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$. Оценка среднего размера ОКР порошка, сделанная по неперекрывающимся дифракционным отражениям, показала, что их размер составляет около 500 nm, т. е. порошок является микрокристаллическим.

Спектры ЯМР ^{109}Ag в микрокристаллическом порошке Ag_2S , были получены на импульсном спектрометре ЯМР AVANCE III 500 (Bruker) с использованием специальной низкотемпературной ячейки в проточном криостате в диапазоне температур от 85 до 295 K во внешнем магнитном поле $H_0 = 11.7467$ T. При регистрации спектров ЯМР использовали стандартную двух-импульсную последовательность спин-эхо $\tau - t_{\text{del}} - \tau - t_{\text{del}} - \text{echo}$. Длительность первого импульса была выбрана равной $\tau = 2 \mu\text{s}$. Мощность радиочастотного передатчика составляла 400 W. Регистрацию сигнала ЯМР осуществляли с задержкой между импульсами $t_{\text{del}} = 20 \mu\text{s}$. Время спин-спиновой релаксации измеряли по стандартной методике с использованием той же самой последовательности. Во всех случаях восстановление ядерной намагниченности удовлетворительно описывали одно-экспоненциальной функцией [16].

В литературе к настоящему времени нет данных об измерениях спектров ЯМР сульфида серебра на ядрах ^{109}Ag . Измерения спектров ЯМР пластинчатых тиолатов серебра (Ag-MPA) на ядрах ^1H и ^{13}C представлены в работе [17]. Тиолатные комплексы используются как покрывающие (capping) агенты при синтезе нанодисперсных кластеров серебра, золота и других металлов.

На рис. 2 показаны характерные спектры ЯМР ядер ^{109}Ag в микрокристаллическом порошке Ag_2S , зарегистрированные при температуре от 85 до 295 K во внешнем магнитном поле 117.467 кОе. В природе существуют два изотопа серебра: ^{107}Ag (природное содержание 51.8 %) и ^{109}Ag (природное содержание 48.2 %), оба изотопа имеют ядерный спин $I = 1/2$. Для измерений

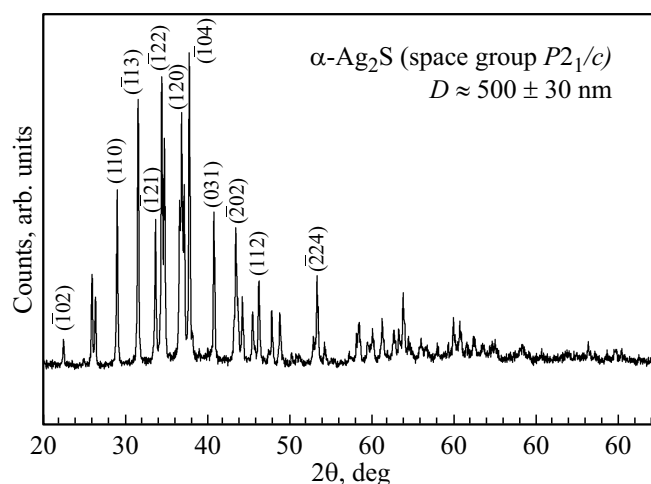


Рис. 1. Рентгенограмма микрокристаллического порошка моноклинного (пр. гр. $P2_1/c$) сульфида серебра ($\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$) при 295 K с размером D частиц составляет $\sim 500\text{--}30$ nm.

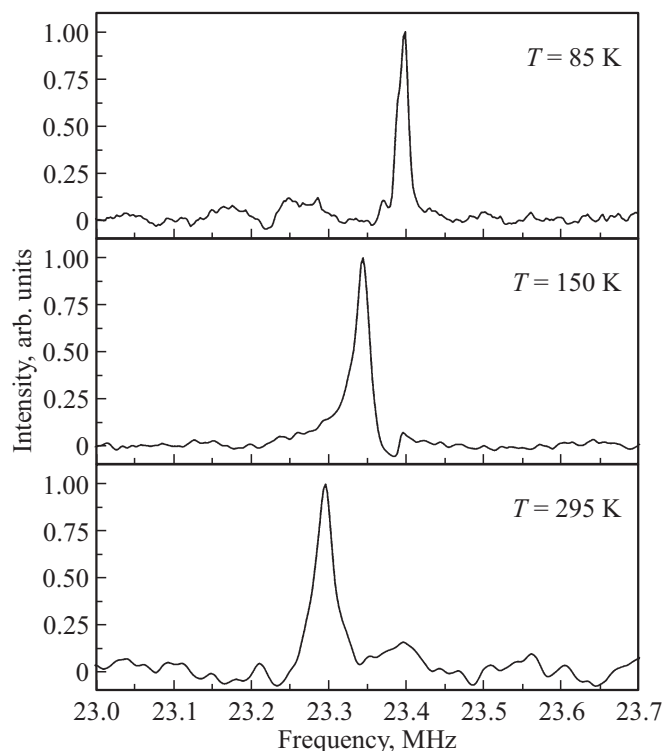


Рис. 2. Характерные спектры ЯМР ^{109}Ag в микрокристаллическом порошке Ag_2S , зарегистрированные при разных температурах в диапазоне 85–295 K.

были выбраны ядра ^{109}Ag , на которых за счет большего гиромагнитного отношения можно реализовать лучшее отношение сигнал/шум. Спектр ЯМР ^{109}Ag микрокристаллического образца (рис. 2) представляет собой единичную узкую линию, имеющую ширину на половине высоты ~ 20 kHz.

Для моноклинной кристаллической структуры сульфида Ag_2S с эквивалентными позициями атомов серебра

следует ожидать именно одиночную линию, так как у ядер со спином $1/2$ квадрупольный момент отсутствует. Вследствие этого можно наблюдать только центральный переход, т.е. центральную часть спектра, связанную с переходом ($m = 1/2 \leftrightarrow -1/2$), где m — магнитное квантовое число [18,19]. Ширина линии слабо меняется с температурой в диапазоне 85–295 К. Анализ спектров ЯМР ^{109}Ag в микрокристаллическом порошке Ag₂S позволил определить компоненты тензора сдвига. Выяснилось, что сдвиг изотропен (с точностью до погрешности): $K_{\text{iso}} = 0.12(2)\%$ ($K_x = K_y = K_z$).

Температурная зависимость изотропной компоненты тензора сдвига K_{iso} ядер ^{109}Ag в микрокристаллическом порошке Ag₂S представлена на рис. 3. Из рис. 3 видно, что сдвиг линии ЯМР (K_{iso}) слабо меняется при понижении температуры от 295 до 200 К, тогда как при температуре ниже 200 К наблюдается значительный рост сдвига. Такое поведение не совсем обычно для полупроводникового соединения без магнитных ионов. Причиной наблюдаемого эффекта может быть какой-либо структурный фазовый переход в области ~ 200 К в сульфиде серебра.

Температурная зависимость времени спин-спиновой релаксации на ядрах серебра ^{109}Ag в Ag₂S представлена на рис. 4. Наблюдается аномально малая величина T_2 при 250 К (7 мкс); при комнатной температуре эта величина еще меньше. Подобные времена могут быть связаны с быстрыми динамическими процессами вблизи ионов серебра в Ag₂S. В частности, это может быть связано с ионной подвижностью серебра, которая характерна для оксидов серебра β -Ag₂S.

В целом анализ спектров ЯМР микрокристаллического порошка Ag₂S, снятых на ядрах ^{109}Ag , обнаружил аномально малое время T_2 спин-спиновой релаксации и значительную температурную зависимость сдвига K_{iso} , что не характерно для полупроводникового моноклинного акантита α -Ag₂S. ЯМР позволяет экспериментально изучать особенности ближнего порядка, поэтому наблюдаемый при температуре ниже 200 К значительный рост сдвига линии ЯМР (K_{iso}) может быть следствием некоторого изменения симметрии изученного сульфида серебра. В частности, отмеченный большой рост сдвига K_{iso} линии ЯМР при температуре ниже 200 К (рис. 3) косвенно позволяет предположить существование низкотемпературной фазы Ag₂S при $T < 200$ К. Возможное существование низкотемпературных фаз сульфида серебра с кубической, тетрагональной, орторомбической, тригональной, моноклинной и триклинной симметрией было рассмотрено ранее в работе [20]. Поиск возможных модельных фаз Ag₂S в работе [20] был выполнен с помощью программы USPEX (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography) [21], подробно описанной в работе [22].

Согласно [2,23], структура акантита α -Ag₂S является результатом искажения ОЦК подрешетки атомов серы S в структуре аргентита β -Ag₂S. Превращение аргентит — акантит сопровождается искажением ОЦК подрешетки

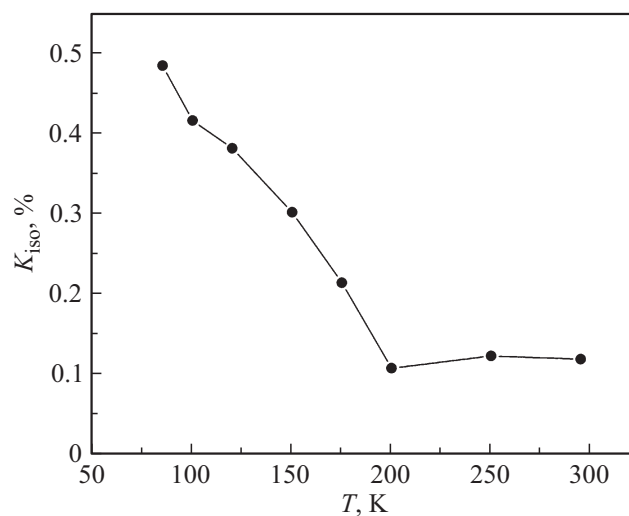


Рис. 3. Температурная зависимость изотропной компоненты тензора сдвига K_{iso} ядер ^{109}Ag в микрокристаллическом порошке Ag₂S.

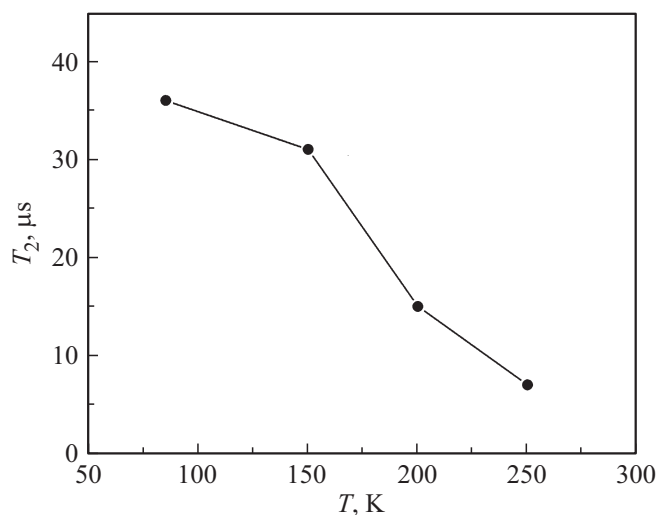


Рис. 4. Температурная зависимость времени T_2 спин-спиновой релаксации на ядрах ^{109}Ag в микрокристаллическом порошке Ag₂S.

атомов S до моноклинной подрешетки и смещениями атомов серы и серебра [3]. В общем случае превращение ОЦК аргентита в низкотемпературный моноклинный акантит можно рассматривать как упорядочение в ОЦК подрешетке атомов серы S [24,25]. Вариант упорядочения аргентита с образованием моноклинной (пр. гр. $P2_1$) фазы Ag₂S был предложен в работе [26]. В работе [20] показано, что при понижении температуры в сульфиде серебра кроме акантита могут образовываться другие фазы сульфида серебра Ag₂S, производные от высокотемпературного аргентита β -Ag₂S и имеющие иные структуры.

Расчет энтальпии образования всех рассмотренных модельных фаз Ag₂S [20] показал, что описанная в литературе [4,23,27] моноклинная структура акантита

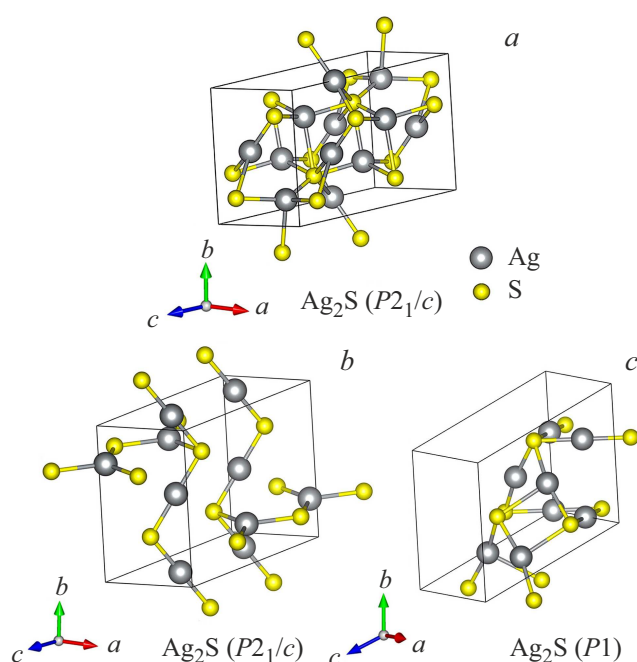


Рис. 5. Элементарная ячейка (а) моноклинного (пр.гр. $P2_1/c$) акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ по данным [23,24] в сравнении с предсказанными элементарными модельными ячейками: *b* — моноклинная (пр.гр. $P2_1/c$) фаза Ag_2S с наименьшей среди предсказанных моноклинных структур энтальпией образования $\Delta H_f = -0.219$ еВ/форм.ед. и *c* — триклинная (пр.гр. $P1$) фаза Ag_2S с наименьшей энтальпией образования $\Delta H_f = -0.223$ еВ/форм.ед.

$\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ (рис. 5, а) является не единственно возможной и наиболее энергетически выгодной низкотемпературной фазой сульфида серебра; энтальпия ее образования ΔH_f равна -0.033 еВ на формульную единицу. В результате расчетов удалось найти моноклинную (пр.гр. $P2_1/c$) фазу Ag_2S (рис. 5, б) с более низкой энтальпией образования $\Delta H_f = -0.219$ еВ на формульную единицу по сравнению с описанным в литературе акантитом и триклинную (пр.гр. $P1$) фазу Ag_2S (рис. 5, в) с самой низкой энтальпией образования $\Delta H_f = -0.223$ еВ на формульную единицу в основном состоянии при $T = 0$ К и $P = 0$ Па. Из рис. 5 видно различие ближайшего окружения атомов Ag атомами S в моноклинном акантите (рис. 5, а) и двух модельных фазах сульфида серебра (рис. 5, б и в). Действительно, согласно расчету [20], межатомные расстояния Ag-S в этих двух модельных фазах несколько отличаются от межатомных расстояний Ag-S в моноклинном акантите $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ [3,23], что подтверждает некоторое отличие ближнего порядка в них от моноклинного акантита и согласуется с полученными результатами измерений ЯМР.

В зонной структуре всех модельных предсказанных фаз Ag_2S наблюдается запрещенная зона шириной от ~ 0.6 до ~ 1.5 еВ, указывающая на их полупроводниковые свойства. Ширина запрещенной зоны E_g триклинного (пр.гр. $P1$) сульфида серебра Ag_2S равна

1.16 еВ. Таким образом, теоретические расчеты [20] низкотемпературных фаз сульфида серебра подтверждают возможное существование низкотемпературной фазы Ag_2S при $T < 200$ К.

3. Заключение

Впервые методом ЯМР на ядрах ^{109}Ag изучен моноклинный порошок сульфида серебра $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$. Измерения показали, что спектр ЯМР ^{109}Ag крупнокристаллического моноклинного сульфида $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ представляет единичную узкую линию, ширина которой слабо меняется при температуре от 85 до 295 К. Изотропный сдвиг K_{iso} линии ЯМР слабо меняется при понижении температуры от 295 до 200 К, но при температуре ниже 200 К наблюдается значительный рост изотропной компоненты тензора сдвига K_{iso} ядер ^{109}Ag в порошке Ag_2S . Высказано предположение, что наблюдаемый эффект может быть связан со структурным фазовым переходом в сульфиде серебра в области температуры ~ 200 К.

Рассмотрено возможное существование низкотемпературных фаз сульфида серебра, являющихся производными от высокотемпературного аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$. В результате модельных расчетов удалось найти моноклинную (пр.гр. $P2_1/c$) фазу Ag_2S с более низкой энтальпией образования $\Delta H_f = -0.219$ еВ на формульную единицу по сравнению с описанным в литературе акантитом и триклинную (пр.гр. $P1$) фазу Ag_2S с самой низкой энтальпией образования $\Delta H_f = -0.223$ еВ на формульную единицу в основном состоянии при $T = 0$ К и $P = 0$ Па. Наличие запрещенной зоны в зонной структуре всех модельных предсказанных фаз Ag_2S свидетельствует об их полупроводниковых свойствах.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-20012-П, <https://rscf.ru/en/project/19-73-20012/>) в Институте химии твердого тела Уральского отделения Российской Академии наук с использованием оборудования „Физико-технологического инфраструктурного комплекса ИФМ УрО РАН“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Tang, Yu Wang, H. Ye, C. Zhou, C. Yang, X. Li, H. Peng, F. Zhang, Y. Hou, F. Teng. *Nanotechnology* **24**, 35, 355602 (10) (2013). <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/24/35/355602>
- [2] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev. *J. Mater. Chem. A* **5**, 34, 17676–17704 (2017). DOI: 10.1039/C7TA04949H

- [3] S.I. Sadovnikov, A.A. Rempel, A.I. Gusev. Springer Intern. Publ. AG, Cham–Heidelberg (2018). 317 p.
- [4] R.C. Sharma, Y.A. Chang. The Ag-S (silver-sulfur) system. Bull. Alloy Phase Diagr. **7**, 3, 263–269 (1986).
- [5] R.C. Sharma, Y.A. Chang. Ag-S (Silver-Sulphur). In: *Binary Alloy Phase Diagrams*. Ed. T.B. Massalski, H. Okamoto, L. Kacprzak. Metals Park (Ohio, USA): ASM Intern. Publ. (1990). P. 86–87.
- [6] C.H. Liang, K. Terabe, T. Hasegawa, M. Aono. Nano-technology **18**, 48, 485202 (5) (2007). DOI: 10.1088/0957-4484/18/48/485202
- [7] Z. Xu, Y. Bando, W. Wang, X. Bai, D. Golberg. ACS Nano **4**, 5, 2515–2522 (2010). DOI: 10.1021/nn100483a
- [8] M. Basu, R. Nazir, C. Mahala, P. Fageria, S. Chaudhary, S. Gangopadhyay, S. Pande. Langmuir **33**, 13, 3178–3186 (2017). DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b00029
- [9] W. Yang, L. Zhang, Y. Hu, Y. Zhong, H.B. Wu, X.W. Lou. Angew. Chem. Int. Ed. **51**, 46, 11501–11504 (2012). DOI: 10.1002/anie.201206715
- [10] S. Kitova, J. Eneva, A. Panov, H. Haefke. J. Imaging Sci. Technol. **38**, 5, 484–488 (1994).
- [11] T. Minami. J. Non-Cryst. Solids **95–96**, 1, 107–118 (1987). [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(87\)80103-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(87)80103-5)
- [12] S. Hull, D.A. Keen, D.S. Sivia, P.A. Madden, M. Wilson. J. Phys. Condens. Matter **14**, 41, L9–L17 (2002). DOI: 10.1088/0953-8984/14/1/102
- [13] W.P. Lim, Z. Zhang, H.Y. Low, W.S. Chin. Angew. Chem. Int. Ed. **43**, 42, 5685–5689 (2004). <https://doi.org/10.1002/anie.200460566>
- [14] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.A. Rempel. Superlatt. Microstr. **83**, 35–47 (2015). <http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2015.03.024>
- [15] X'Pert HighScore Plus. Version 2.2e (2.2.5). © 2009 PANalytical B.V. Almedo, the Netherlands.
- [16] T.C. Farrar, E.D. Becker. Pulse and Fourier Transform NMR: Introduction to Theory and Methods. Academic Press, N.Y.–London (1971). 115 p.
- [17] J. Wang, R. Graf, A. Riedinger. J. Materi. Chem. C **9**, 34, 11079–11084 (2021). DOI: 10.1039/D1TC01983J
- [18] А. Абрагам. Ядерный магнетизм. Под редакцией Г.В. Скроцкого. Иностран. Лит., М. (1963). 551 с.
- [19] Ч. Сликтер. Основы теории магнитного резонанса. Мир, М. (1981). 448 с.
- [20] С.И. Садовников, М.Г. Костенко, А.И. Гусев, А.В. Лукьянов. ЖЭТФ **165**, 3, 374–388 (2024). DOI: 10.31857/S0044451024030076
- [21] Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography. Manual. Version 9.4.4 (<http://uspex-team.org>)
- [22] A.R. Oganov, C.W. Glass. J. Chem. Phys. **124**, 24, 244704 (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2210932>
- [23] R. Sadanaga, S. Sueno. Mineralog. J. Japan. **5**, 2, 124–148 (1967).
- [24] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev. JETP Lett. **109**, 9, 584–588 (2019). DOI: 10.1134/S0021364019090145
- [25] O. Alekperov, Z. Jahangirli, R. Paucar. Phys. Stat. Sol. B **253**, 10, 2049–2055 (2016). DOI: 10.1002/pssb.201552784
- [26] S. Kashida, N. Watanabe, T. Hasegawa, H. Iida, M. Mori, S. Savrasov. Sol. State Ionics **158**, 1, 167–175 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00768-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00768-3)
- [27] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.A. Rempel. Superlat. Microstr. **83**, 35–47 (2015). <http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2015.03.024>

Редактор К.В. Емцев