Письма в ЖЭТФ, том 106, вып. 9, с. 569 – 574

Гетеронаноструктура Ag_2S/Ag

С. И. Садовников[1)], А. А. Ремпель, А. И. Гусев

Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 9 сентября 2017 г.

После переработки 6 октября 2017 г.

Впервые гидрохимическим осаждением получена гетеронаноструктура Ag_2S/Ag. Методами высокотемпературной рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии выполнено *in situ* исследование фазового превращения "акантит α-Ag_2S – аргентит β-Ag_2S", уточнена кристаллическая структура аргентита и найдено, что концентрация вакантных узлов в металлической подрешетке аргентита превышает 92 %. Рассмотрено обратимое превращение акантит–аргентит в гетеронаноструктуре Ag_2S/Ag при приложении внешнего напряжения смещения.

DOI: 10.7868/S0370274X1721007X

Гибридные гетеронаноструктуры полупроводник–металл не только комбинируют и усиливают свойства отдельных компонентов, но даже создают новые свойства благодаря синергетическим эффектам. Особый интерес вызывают гетеронаноструктуры Ag_2S/Ag, в которых при определенных условиях происходит фазовый переход полупроводникового моноклинного (пр. гр. $P2_1/c$) акантита α-Ag_2S в суперионный кубический (пр. гр. $Im\bar{3}m$) аргентит β-Ag_2S. В результате этого гетеронаноструктуры Ag_2S/Ag потенциально могут работать как резистивные переключатели и энергонезависимые запоминающие устройства.

Для получения гетеронаноструктур Ag_2S/Ag используют катионный обмен [1–3], лазерную абляцию мишени Ag в водном растворе с тиоацетамидом [4], распыление серебра через пористые мембраны анодного оксида алюминия с последующей сульфидизацией [5, 6]. Такие методы получения гетеронаноструктур Ag_2S/Ag сложны и многостадийны.

В данной работе гетеронаноструктура Ag_2S/Ag получена простым одностадийным методом гидрохимического осаждения из водных растворов нитрата серебра $AgNO_3$, сульфида натрия Na_2S и цитрата натрия $Na_3C_6H_5O_7 \equiv Na_3Cit$ с пониженной концентрацией Na_2S. Регулируемыми условиями синтеза являются концентрации реагентов и проведение синтеза на свету, обусловленное непосредственным участием серебра в фотохимических реакциях.

Осаждение сульфида серебра происходит в нейтральной среде по следующей реакционной схеме:

$$2AgNO_3 + (1-\delta)Na_2S \xrightarrow{Na_3C_6H_5O_7} Ag_2S\downarrow + 2NaNO_3, \quad (1)$$

где $\delta \approx 0.02$.

Цитрат натрия в водных растворах $AgNO_3$ и Na_2S выполняет тройную роль. Во-первых, он является комплексообразователем и стабилизатором при осаждении Ag_2S. Во-вторых, Na_3Cit адсорбируется на наночастицах Ag_2S, препятствуя их агломерации. В-третьих, при осаждении на свету Na_3Cit как восстановитель участвует в фотохимической реакции

$$C_6H_5O_7^{3-} + 2Ag^+ \xrightarrow{h\nu} C_5H_4O_5^{2-} + CO_2 + H^+ + 2Ag\downarrow, \quad (2)$$

в которой ионы цитрата $C_6H_5O_7^{3-}$ восстанавливают имеющиеся в растворе ионы Ag^+ до наночастиц металлического Ag, превращаясь в ионы ацетон-1,3-дикарбоксилата $C_5H_4O_5^{2-}$. В этом случае подбор концентраций $AgNO_3$, Na_2S и Na_3Cit в исходном растворе при выполнении условия $C_{S^{2-}} \le C_{Ag^+}/2$ позволяет осаждать наночастицы Ag наряду с сульфидными наночастицами Ag_2S [7, 8], причем при определенных условиях синтеза наночастицы Ag и Ag_2S попарно объединяются в нанокомпозиты Ag_2S/Ag.

In situ рентгеновское исследование сульфида серебра и гетеронаноструктур Ag_2S/Ag выполняли на дифрактометре X'Pert PRO MPD (Panalytical) с печью Anton Paar HTK-1200 Oven при пошаговом нагреве и охлаждении в диапазоне температур 298–503 K. Измерения проводили в $CuK\alpha_{1,2}$-излучении в интервале углов $2\theta = 20$–$82°$ с шагом $\Delta(2\theta) = 0.026°$ и временем сканирования 200 с в точке. Дифрактометр X'Pert PRO MPD обору-

[1)]e-mail: sadovnikov@ihim.uran.ru

дован позиционно-чувствительным быстродействующим твердотельным секторным детектором PIXCEL, измеряющим интенсивность отражения не в отдельной точке, а в диапазоне углов 2θ шириной $3.154°$. Это позволило существенно сократить время съемки без потери качества. Нанопорошки исследовали также на дифрактометрах Shimadzu XRD-7000 и STADI-P (STOE) в Cu$K\alpha_1$-излучении в интервале углов $2\theta = 20-95°$. Окончательное уточнение структуры синтезированных порошков сульфида серебра проводили с помощью программного пакета X'Pert Plus [9]. Наночастицы Ag_2S и гетеронаноструктуры Ag_2S/Ag изучали просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения HRTEM на микроскопе JEOL JEM-2010 с решеточным разрешением 0.14 нм. Элементный химический состав наночастиц Ag_2S и Ag_2S/Ag определяли на этом же микроскопе энергодисперсионным спектрометром Phoenix (EDAX) с Si(Li) детектором, имеющем разрешение по энергии 130 эВ.

Сульфид серебра Ag_2S имеет три полиморфные модификации [10]. Моноклинная фаза α-Ag_2S (акантит) существует при температуре ниже ~ 450 K. Аргентит β-Ag_2S имеет объемноцентрированную (ОЦК) решетку и существует в интервале температур 452–859 K. Высокотемпературная гранецентрированная кубическая (гцк) фаза γ-Ag_2S стабильна при температуре от ~ 860 K до температуры плавления. Все три фазы имеют разные типы проводимости.

Механизм проводимости аргентита β-Ag_2S был предложен [11] на основе ранней структурной модели этой фазы [12]. Результаты [12] получены при изучении природного образца Ag_2S методом рентгеновской дифракции.

Согласно [12], элементарная ячейка аргентита β-Ag_2S имеет кубическую структуру и включает две формульные единицы Ag_2S. Два атома серы S занимают кристаллографические позиции $2(a)$ и образуют ОЦК подрешетку. Первоначально предполагалось, что четыре атома серебра Ag статистически распределены по 42 позициям $6(b)$, $12(d)$ и $24(h)$ или же вероятности заполнения этих позиций равны $1/12$, $1/8$ и $1/12$. Позднее вероятности заполнения позиций $6(b)$, $12(d)$ и $24(h)$ были приняты равными $2/9$, $1/9$ и $1/18$ соответственно.

Нейтронографическое исследование искусственного кристалла аргентита β-Ag_2S подтвердило его кубическую (пр. гр. № 229 – $Im\bar{3}m$ $(I4m\bar{3}2/m)$ (O_h^9)) структуру и уточнило распределение атомов Ag в решетке при температуре от 459 до 598 K [13]. Согласно [13], 4 атома серебра Ag статистически распределены по 18 позициям $6(b)$ и $12(d)$. Вероятности заполнения позиций $6(b)$ и $12(d)$ зависят от температуры.

Немногочисленные сведения о фазовом превращении акантит–аргентит до сих пор были получены только на объемных (bulk) образцах крупнозернистого сульфида серебра, а данные о кристаллической структуре аргентита не вполне надежны.

Анализ дифракционных данных, полученных при T не выше 433 K, показал, что в этой области температур нанокристаллический сульфид серебра имеет моноклинную (пр. гр. $P2_1/c$) структуру типа акантита, является нестехиометрическим, и имеет состав $\sim Ag_{1.93}S$ (рис. 1a), как было определено ранее [14].

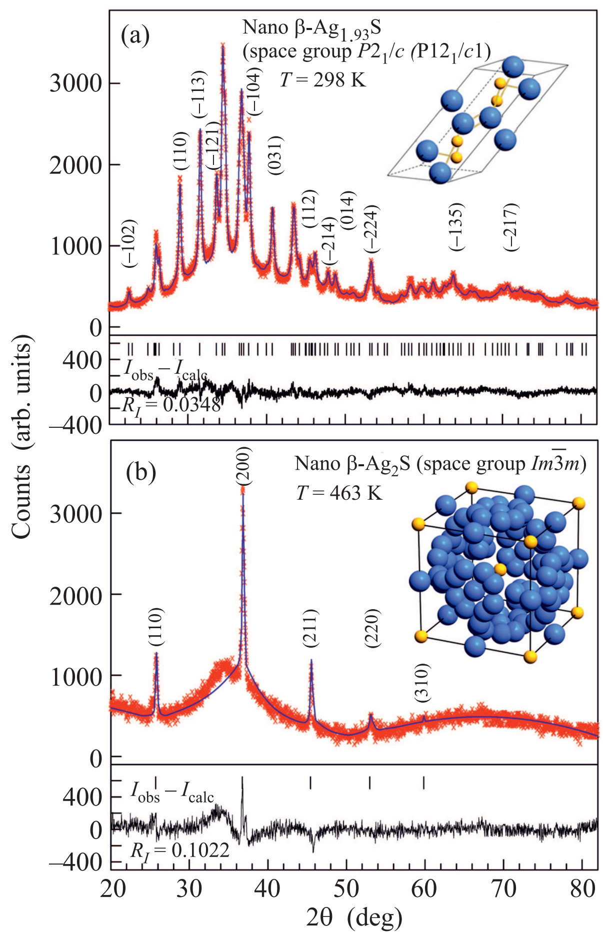

Рис. 1. (Цветной онлайн) Рентгенограммы нанокристаллического сульфида серебра при 298 K (a) и 463 K (b)

Средний размер областей когерентного рассеяния в моноклинном сульфиде серебра, оцененный по уширению $\beta(2\theta)$ не перекрывающихся дифракционных отражений $(-1\,0\,2)$, $(1\,1\,0)$, $(-1\,1\,3)$, $(-1\,0\,4)$, $(0\,3\,1)$ и $(0\,1\,4)$, равен ~ 40 нм.

Таблица 1. Уточненная кристаллическая структура кубического (пр. гр. №229 – $Im\bar{3}m$ ($I4m\bar{3}2/m$)(O_h^9)) аргентита β-Ag_2S при 503 K: $Z = 2$, $a = b = c = 0.4874(1)$ нм

Атом	Позиция и Кратность	Атомные координаты			Степень Заполнения	$B_{\text{iso}} \times 10^{-4}$ (пм^2)
		x	y	z		
Ag1	6(b)	0	0.5	0.5	0.0978(7)	0.50
Ag2	48(j)	0	0.3306(5)	0.4122(7)	0.0711(0)	0.50
S	2(a)	0	0	0	1.00(0)	0.50

Структуру высокотемпературной фазы сульфида серебра определяли с использованием рентгенограмм, снятых при температурах 463 и 503 K. Уточнение структуры высокотемпературной фазы проводили с использованием модели [13], а также модели [12] в трех вариантах: (i) полностью статистическое распределение 4 атомов Ag по 42 позициям 6(b), 12(d) и 24(h); (ii) распределение с вероятностями заполнения позиций 6(b), 12(d) и 24(h) атомами Ag, равными 1/12, 1/8 и 1/12; (iii) распределение с вероятностями заполнения тех же позиций, равными 2/9, 1/9 и 1/18. Анализ экспериментальных данных показал, что модели [12] и [13] не реалистичны. Улучшенная обработка была достигнута при дополнительном учете беспорядка в виде смещения атомов Ag из позиций 12(d) в узлы 48(j) и уточнения степени заполнения позиций 6(b) и 48(j) (рис. 1b). Таким образом, сульфид серебра при температуре выше 433 K содержит одну фазу с кубической (пр. гр. $Im\bar{3}m$) структурой типа аргентита β-Ag_2S, в которой атомы серебра статистически размещены на позициях 6(b) и 48(j) (табл. 1). Средний размер областей когерентного рассеяния в нанокристаллическом кубическом сульфиде серебра равен ~ 60–70 нм.

Обращает внимание очень малая степень заполнения позиций 6(b) и 48(j) атомами Ag в аргентите β-Ag_2S. Структура с такими малыми степенями заполнения может быть устойчива только при чрезвычайно большой подвижности атомов (ионов) Ag. Поскольку количество ионов Ag^+ в аргентите β-Ag_2S гораздо меньше числа узлов катионной подрешетки, то существенный позиционный беспорядок в расположении ионов Ag^+ и гигантская (более 92 %) концентрация вакантных узлов облегчают вероятность перескока катионов и обеспечивают суперионную проводимость фазы β-Ag_2S. Заметим, что в структурных моделях [12] и [13] аргентита концентрация вакантных узлов составляет менее 90 и 78 % соответственно. В общем случае металлическую подрешетку аргентита β-Ag_2S можно рассматривать как анизотропную сильно взаимодействующую кулоновскую жидкость из катионов Ag^+, которые диффундируют под действием эффективного потенциала ОЦК анионной решетки. Можно полагать, что диффузия атомов серебра в аргентите осуществляется по вакансионному механизму, когда атом (ион) Ag прыжком перескакивает в соседний незанятый узел.

Вакантные узлы, особенно 48(j), расположены настолько близко друг к другу, что размещение иона Ag^+ в одном из них делает невозможным заполнение ближайшего соседнего узла другим ионом серебра. Например, при наличии иона серебра в узле 6(b) другой ион Ag^+ может занимать один из узлов 48(j), находящийся лишь в 4-й или 5-й координационной сфере на расстоянии 0.29529 или 0.29812 нм от узла 6(b). Если ион Ag^+ занимает один из узлов 48(j), то другой ион Ag^+ может находиться в узле 48(j), расположенном на расстоянии не менее 0.2511 нм от первого узла, т.е. не ближе чем в 13-й координационной сфере.

Рентгенограмма и HRTEM изображение гетероноструктуры Ag_2S/Ag, полученной из реакционной смеси с концентрациями $AgNO_3$, Na_2S и Na_3Cit, равными 50, 24.5 и 12.5 моль $\cdot$ л$^{-1}$, показаны на рис. 2. Дифракционные отражения Ag_2S и Ag уширены. По данным HRTEM размер наночастиц Ag_2S и Ag равен 45–50 и 20 нм соответственно. Наночастицы Ag_2S и Ag находятся в непосредственном контакте, образуя гетеронаноструктуру. Области (1) и (3), выделенные белыми прямоугольниками на HRTEM изображении (см. рис. 2), соответствуют Ag и Ag_2S. В наночастице Ag отчетливо наблюдается микродвойникование в направлении плоскостей [01-1], подтверждаемое Фурье-преобразованием (Fast Fourier Transform FFT) (см. рис. 2a) области (1). Область (2) – участок гетеронаноструктуры, где наночастицы Ag_2S и Ag находятся в непосредственном контакте. Действительно, набор пятен (см. рис. 2b) соответствует дифракционным отражениям обеих фаз Ag_2S и Ag, что подтверждается Фурье-преобразованием. Межплоскостные расстояния в области (3) и совокупность восьми пятен (см. рис. 2c) соответствуют моноклинному (пр. гр. $P2_1/c$) сульфиду серебра со структурой типа акантита α-Ag_2S. Зона матрицы наночастицы Ag_2S имеет ось $[100]_{P2_1/c}$.

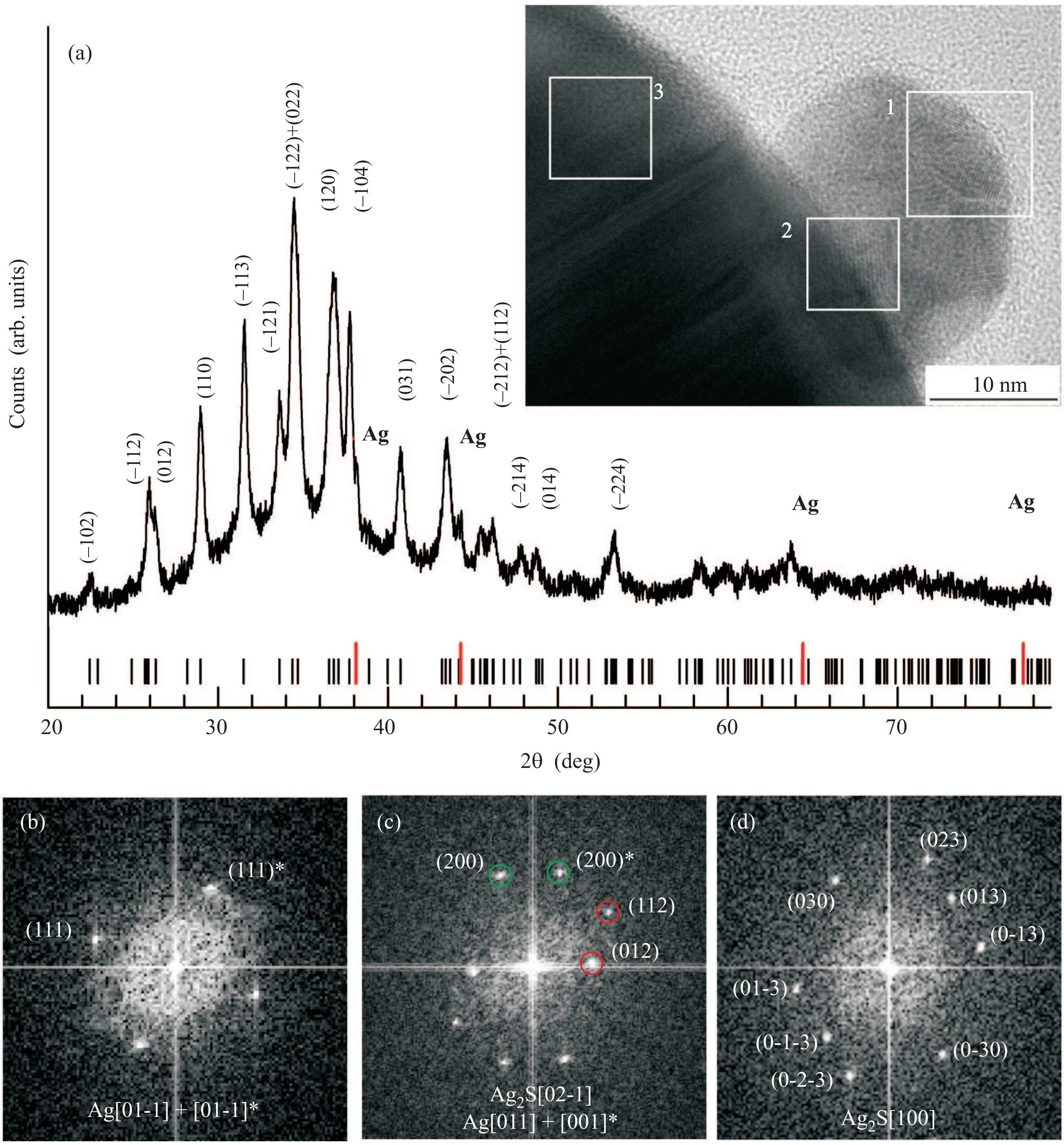

Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – Рентгенограмма и HRTEM-изображение гетеронаноструктуры Ag_2S/Ag (длинными и короткими штрихами отмечены отражения кубического металлического Ag и монолинного сульфида Ag_2S, соответственно. (b), (c) и (d) – Выделенные области электронной дифракции, полученные Фурье-преобразованием областей (1), (2) и (3) гетероструктуры. Двойниковые отражения серебра отмечены знаком $*$

Полученная наногетероструктура Ag_2S/Ag объединяет ионный и электронный проводники. Гетероструктуры такого типа, содержащие нановолокна Ag и Ag_2S или пленку серебра с нанокластерами Ag_2S, рассматриваются как потенциальная основа для создания резистивных переключателей и энергонезависимых устройств памяти [5, 6, 15]. Резистивные переключатели такого рода состоят из суперионного проводника, находящегося между двумя металлическими электродами. В случае гетероструктур Ag_2S/Ag

одним из электродов является серебро, вторым электродом могут быть такие металлы как Pt, Au, W.

В данной работе гетероструктуры Ag_2S/Ag получены гидрохимическим осаждением. Осаждение гетероструктур Ag_2S/Ag на подложку, покрытую тонким проводящим металлическим слоем, позволило сформировать структуру, которая может работать как резистивный переключатель. Основой его действия является фазовое превращение непроводящего акантита α-Ag_2S в обладающий суперионной проводимостью аргентит β-Ag_2S. Переход в состояние с высокой проводимостью обусловлен скачкообразным разупорядочением катионной подрешетки. В работах [16, 17] показано, что высокопроводящее состояние кристалла может быть достигнуто путем индуцированного электрическим полем "плавления" катионной подрешетки, происходящего без нагрева кристалла. Применительно к нанокристаллическому сульфиду серебра такое превращение в результате приложения внешнего электрического поля подтверждено авторами [5, 6]. Эффект индуцированного полем скачкообразного разупорядочения позволяет реализовать суперионное состояние сульфида серебра при комнатной температуре, что открывает возможности его практического использования.

Для изучения переключения к гетеронаноструктуре Ag_2S/Ag был подведен металлический Pt-микроконтакт и от генератора подано пилообразное напряжение смещения U. При увеличении на Ag-электроде положительного напряжения смещения до 500 мВ проводимость гетеронаноструктуры растет, и наноустройство переходит в проводящее, т.е. включенное состояние. Обратное изменение напряжения смещения к отрицательным значениям приводит к уменьшению проводимости, и наноустройство переходит в выключенное состояние. Вольт-амперная характеристика $I(U)$ резистивного переключателя на основе гетеронаноструктуры Ag_2S/Ag, полученной гидрохимическим осаждением, показана на рис. 3.

На рис. 4 показана область гетеронаноструктуры Ag_2S/Ag, где можно наблюдать изменение структуры сульфида серебра при переходе из выключенного состояния (рис. 4a) во включенное состояние (рис. 4b). Используя Фурье-преобразование HRTEM изображений, получили выделенные области электронной дифракции (рис. 4c, d).

Картина электронной дифракции гетеронаноструктуры Ag_2S/Ag в выключенном состоянии показана на рис. 4c. Выделенная область электронной дифракции содержит пятна (111), (11-1) и двойниковое отражение $(111)^*$, соответствующее

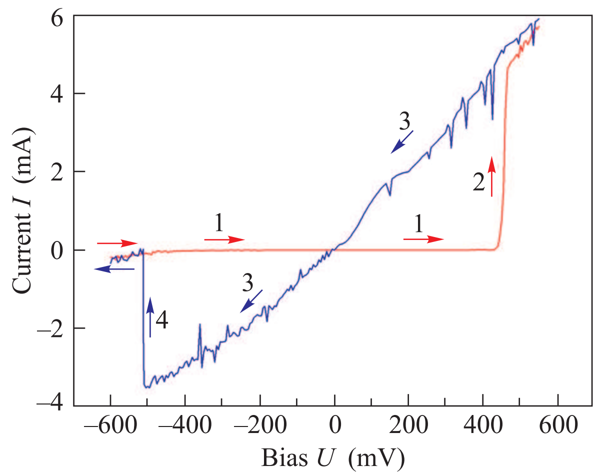

Рис. 3. (Цветной онлайн) Вольт-амперная характеристика переключения гетеронаноструктуры Ag_2S/Ag: (1) – начальное состояние с непроводящим акантитом α-Ag_2S; (2) – возникновение проводящего канала в результате приложения внешнего электрического поля, вызывающего превращение акантита α-Ag_2S в аргентит β-Ag_2S, и включенное состояние с непрерывным проводящим каналом из аргентита β-Ag_2S и Ag; (3) – разрушение проводящего канала при приложении отрицательного напряжения и превращения аргентита в акантит; (4) – возвращение в непроводящее состояние после исчезновения проводящего канала

кубическому (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) серебру, и пятна (2-12) и (030), соответствующие моноклинному (пр. гр. $P2_1/c$) акантиту α-Ag_2S. Наблюдаемый угол 100.3° между пятнами (2-12) и (030) моноклинного акантита в пределах ошибки измерений совпадает с теоретическим значением 100.7°. Экспериментальные углы между дифракционными пятнами кубического серебра совпадают с теоретическими значениями.

Затем к гетеронаноструктуре Ag_2S/Ag для ее включения было приложено положительное напряжение. HRTEM изображение для гетеронаноструктуры Ag_2S/Ag во включенном состоянии и выделенная картина электронной дифракции представлены на рис. 4b и d, соответственно. Картина электронной дифракции (см. рис. 4d) содержит два набора пятен, соответствующих двум кубическим фазам. Пятна (111), (200), (1-1-1) и двойниковое пятно $(00\text{-}2)^*$ соответствуют кубическому (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) серебру, а пятна (011) и (112) соответствуют кубическому (пр. гр. $Im\bar{3}m$) аргентиту α-Ag_2S. Наблюдаемый угол 30.1° между пятнами (011) и (112) кубического аргентита α-Ag_2S совпадает с теоретическим значением 30°.

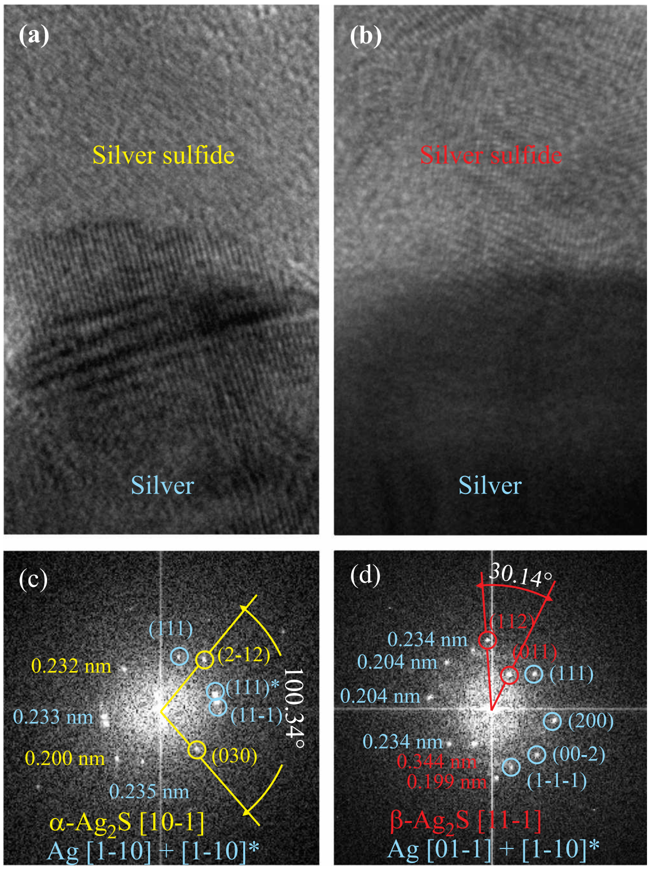

Рис. 4. (Цветной онлайн) HRTEM-изображения области перехода между Ag и Ag_2S для выключенного (a) и включенного (b) состояний гетеронаноструктуры Ag_2S/Ag. Картины электронной дифракции (c) и (d) получены Фурье-преобразованием HRTEM изображений (a) и (b), соответственно. Когда гетеронаноструктура Ag_2S/Ag переходит из выключенного во включенное состояние, на дифракционной картине (d) наряду с пятнами серебра Ag появляются пятна (011) и (112) аргентита β-Ag_2S вместо пятен моноклинного акантита

Таким образом, приложение напряжения смещения приводит к появлению проводящего аргентита β-Ag_2S вместо непроводящего акантита α-Ag_2S и к образованию проводящего канала из аргентита β-Ag_2S и серебра Ag.

Таким образом, уточнение кристаллической структуры аргентита β-Ag_2S показало, что в его элементарной ячейке атомы Ag статистически размещены на позициях $6(b)$ и $48(j)$ с вероятностями ~ 0.098 и ~ 0.071, а концентрация вакантных узлов катионной подрешетки превышает 92 %. Рассмотрено индуцированное внешним электрическим полем обратимое превращение непроводящего акантита в суперионный аргентит и образование в гетероструктуре Ag_2S/Ag проводящего канала из аргентита β-Ag_2S и серебра Ag.

Авторы благодарят А.В. Чукина и Е.Ю. Герасимова за помощь в структурных исследованиях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект # 14-23-00025) в ИХТТ УрО РАН.

1. J. Yang, J. Y. Lee, and J. Y. Ying, Chem. Soc. Rev. **40**, 1672 (2011).
2. J. Yang and J. Y. Ying, Angew. Chem. Int. Ed. **50**, 4637 (2011).
3. S. Xiong, B. Xi, K. Zhang, Y. Chen, J. Jiang, J. Hu, and H. C. Zeng, Sci. Rep. **3**, 2177 (2013).
4. H. Zhang, M. Chen, D. M. Wang, L. Xu, and X. D. Liu, Opt. Mater. Express **6**, 2573 (2016).
5. C. H. Liang, K. Terabe, T. Hasegawa, and M. Aono, Nanotechnology **18**, 485202 (2007).
6. D. Wang, L. Liu, Y. Kim, Z. Huang, D. Pantel, D. Hesse, and M. Alexe, Appl. Phys. Lett. **98**, 243109 (2011).
7. S. I. Sadovnikov and A. I. Gusev, Eur. J. Inorg. Chem. **2016**, 4944 (2016).
8. S. I. Sadovnikov and A. I. Gusev, J. Mater. Chem. A **34**, 17676 (2017).
9. X'Pert Plus Version 1.0. Program for Crystallography and Rietveld Analysis Philips Analytical B. V. © 1999 Koninklijke Philips Electronics N. V. [Electron resourse] (Date of downloads 13.06.2017)
10. R. S. Sharma and Y. A. Chang, Bull. Alloy Phase Diagrams **7**, 263 (1986).
11. H. Okazaki, J. Phys. Soc. Jpn **23**, 355 (1967).
12. P. Rahlfs, Ztschr. Physik. Chemie B **31**, 157 (1936).
13. R. J. Cava, F. Reidinger, and B. J. Wuensch, J. Solid State Chem. **31**, 69 (1980).
14. S. I. Sadovnikov, A. I. Gusev, and A. A. Rempel, Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 12466 (2015).
15. A. N. Belov, O. V. Pyatilova, and M. I. Vorobiev, Advanc. Nanoparticles **3**, 1 (2014).
16. Ю. И. Харкац, ФТТ **23**(7), 2190 (1981).
17. Ю. Я. Гуревич, Ю. И. Харкац, УФН **136**, 693 (1982).