Письма в ЖЭТФ, том 114, вып. 3, с. 185 – 191

Фазовый переход в сульфиде серебра и взаимное положение атомных плоскостей фаз α-Ag_2S и β-Ag_2S[1)]

С. И. Садовников[2)], *А. И. Гусев*

Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 25 июня 2021 г.
После переработки 7 июля 2021 г.
Принята к публикации 7 июля 2021 г.

На основе экспериментальных рентгеновских и электронно-микроскопических данных определено взаимное положение атомных плоскостей низкотемпературного моноклинного акантита α-Ag_2S и высокотемпературного объемноцентрированного аргентита β-Ag_2S. Обратимый переход β-Ag_2S – α-Ag_2S связан с искажением оцк подрешетки атомов серы S в структуре аргентита β-Ag_2S до моноклинной подрешетки акантита α-Ag_2S. В кубическом аргентите расстояния между атомами серебра слишком малы для того, чтобы позиции металлической подрешетки были полностью заняты атомами Ag, поэтому вероятности заполнения узлов металлической подрешетки менее 0.1. В акантите вследствие моноклинного искажения атомы Ag находятся на достаточно больших расстояниях друг от друга и занимают свои позиции с вероятностью, близкой к 1. С учетом смещений атомов S и Ag найдены взаимные ориентации атомных плоскостей акантита и аргентита.

DOI: 10.31857/S1234567821150088

Сульфид серебра Ag_2S имеет три модификации: моноклинный акантит α-Ag_2S, объемноцентрированный кубический (оцк) аргентит β-Ag_2S и высокотемпературный гранецентрированный кубический (гцк) сульфид γ-Ag_2S [1]. Кристаллические структуры моноклинного (пр. гр. $P2_1/c$) акантита α-Ag_2S и оцк (пр. гр. $Im\bar{3}m$) аргентита β-Ag_2S первоначально были определены на минеральных образцах [2, 3] и позднее уточнены на синтезированных образцах в работах [4–8]. Согласно [7, 9], нанокристаллический сульфид серебра с размером частиц менее 60 нм тоже является моноклинным, но содержит небольшое количество вакансий в подрешетке серебра и имеет нестехиометрический состав $Ag_{1.93}S$. В равновесных условиях при охлаждении аргентита β-Ag_2S ниже температуры 450 K происходит полиморфный фазовый переход с образованием полупроводникового моноклинного акантита α-Ag_2S [8]. Это превращение сопровождается искажением оцк подрешетки атомов S до моноклинной подрешетки. Атомы Ag, статически размещенные на позициях $6(b)$ и $48(j)$ оцк структуры аргентита [4, 8], концентрируются на позициях моноклинной структуры акантита и заполняют их с вероятностью, близкой к 1.

По данным дифференциального термического и дифференциального термогравиметрического анализа и калориметрических измерений [10–13] фазовое превращение акантита α-Ag_2S в аргентит происходит при температуре $T_{\mathrm{trans}} \sim 449{-}452$ K, энтальпия $\Delta H_{\mathrm{trans}}$ фазового превращения α-Ag_2S – β-Ag_2S равна $\sim 4.0 \pm 0.5$ кДж $\cdot$ моль$^{-1}$.

Согласно [2, 13], структуру акантита α-Ag_2S можно рассматривать как результат искажения оцк подрешетки атомов серы S в структуре аргентита β-Ag_2S. Действительно, элементарная ячейка моноклинного (пр. гр. $P2_1/c$) акантита β-Ag_2S, предложенная в работе [2], имеет оси, которые можно представить как комбинации осей $\mathbf{a}_{\mathrm{bcc}}$, $\mathbf{b}_{\mathrm{bcc}}$ и $\mathbf{c}_{\mathrm{bcc}}$ элементарной ячейки оцк аргентита: $\mathbf{a}_{P2_1/c} \approx (\mathbf{a}_{\mathrm{bcc}} + \mathbf{b}_{\mathrm{bcc}} - \mathbf{c}_{\mathrm{bcc}})/2$, $\mathbf{b}_{P2_1/c} \approx (\mathbf{a}_{\mathrm{bcc}} - \mathbf{b}_{\mathrm{bcc}})$ и $\mathbf{c}_{P2_1/c} \approx 2\mathbf{c}_{\mathrm{bcc}}$.

В работе [14] показано, что обратимое превращение "акантит–аргентит" играет важную роль в физическом действии гетеронаноструктуры Ag_2S/Ag как потенциального резистивного переключателя. Строение границ раздела гетеронаноструктур Ag_2S/ZnS также зависит от взаимного положения атомных плоскостей фаз сульфида серебра – акантита и аргентита. Однако ориентационные соотношения между этими двумя фазами сульфида серебра до сих пор не были выяснены.

В связи с этим в настоящей работе методом просвечивающей электронной микроскопии высоко-

---

[1)]См. дополнительный материал к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ac.ru

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

го разрешения проведено *in situ* наблюдение фазового перехода “акантит α-Ag_2S – аргентит β-Ag_2S” в сульфиде серебра и впервые с учетом атомных смещений определены взаимные положения атомных плоскостей акантита и аргентита.

Для определения структуры акантита и аргентита и ориентационных соотношений между этими фазами использовали крупно- и нанокристаллический порошки сульфида серебра со средним размером частиц ~ 850 и ~ 50 нм, соответственно. Методики синтеза порошков сульфида серебра описаны ранее [13]. Кристаллическую структуру синтезированных порошков сульфида серебра исследовали на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в $\mathrm{Cu}K\alpha_1$-излучении в интервале углов $2\theta = 20-95°$ с шагом $\Delta(2\theta) = 0.02°$ и временем экспозиции 10 с в каждой точке. Высокотемпературное *in situ* рентгеновское исследование проводили на дифрактометре X‘Pert PRO MPD (Panalytical) с печью Anton Paar HTK-1200 Oven.

Определение параметров кристаллической решетки и окончательное уточнение структуры синтезированных порошков сульфида серебра проводили с помощью программного пакета X’Pert HighScore Plus [15].

Наблюдение за изменением кристаллической структуры при фазовом переходе α-Ag_2S (акантит)–β-Ag_2S (аргентит) проводили на наночастицах сульфида серебра методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения HRTEM на микроскопе JEOL JEM-2100 с решеточным разрешением 0.14 нм. Для исследования коллоидные растворы наночастиц Ag_2S наносили на медную сетку. Нагрев наночастиц Ag_2S осуществляли непосредственно в электронном микроскопе, регулируя энергию электронного пучка.

Количественный анализ рентгенограмм крупнокристаллического порошка сульфида серебра при 300 и 503 К и сравнение их с данными [2, 6, 7] показали, что крупнокристаллический порошок при ~ 300 К содержит только моноклинный (пр. гр. $P2_1/c$) акантит α-Ag_2S, а при 503 К – только кубический аргентит β-Ag_2S.

Рентгенограммы нанокристаллического порошка сульфида серебра, записанные *in situ* при температурах 298, 443 и 463 К, показаны на рис. 1.

Сравнение рентгенограмм (рис. 1a, b) синтезированного нанопорошка с данными [2, 6] показало, что наблюдаемый набор дифракционных отражений соответствует однофазному сульфиду серебра с моноклинной (пр. гр. $P2_1/c$) структурой типа акантита. Средний размер наночастиц равен ~ 50 нм. Количественное уточнение структуры показало, что степени заполнения кристаллографических позиций $4(e)$ атомами серебра Ag1 и Ag2 в элементарной моноклинной ячейке немного меньше 1 и равны 0.97 и 0.96 соответственно. Таким образом, нанопорошок сульфида серебра с размером частиц ~ 50 нм и менее при температуре 298–443 К имеет состав $\sim Ag_{1.93}S$ и является нестехиометрическим.

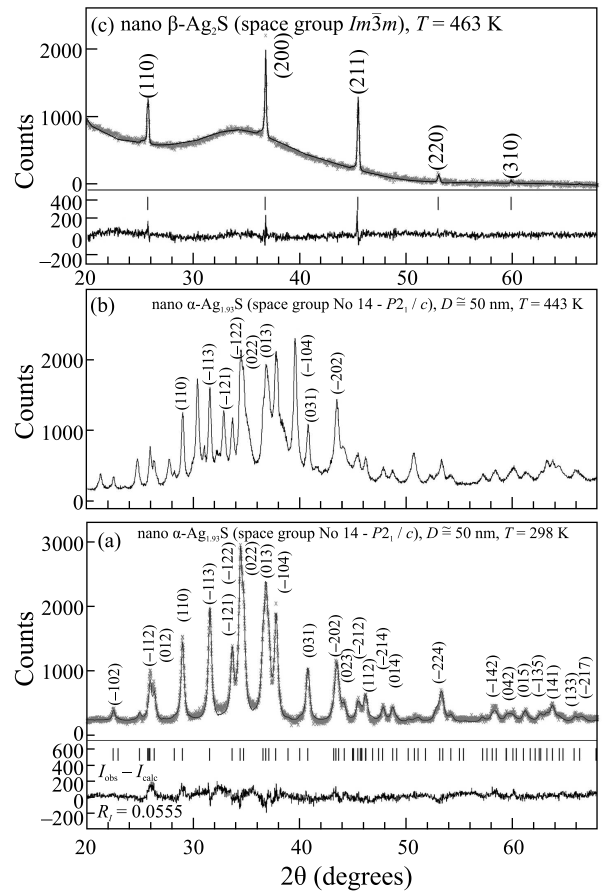

Рис. 1. Экспериментальная ($\times$) и расчетная (——) рентгенограммы нанокристаллического порошка сульфида серебра с размером частиц ~ 50 нм, записанные *in situ* при температуре (a) – 298, (b) – 443 и (c) – 463 К, соответственно. Разности $(I_{\mathrm{obs}} - I_{\mathrm{calc}})$ между интенсивностями экспериментальной и расчетной рентгенограмм показаны в нижней части рисунков (a) и (c). Уточнение рентгенограмм показало, что нанопорошок сульфида серебра при 298 и 443 К имеет нестехиометрический состав $Ag_{1.93}S$ и моноклинную (пр. гр. $P2_1/c$) структуру акантита. Тот же нанопорошок при 463 К имеет кубическую (пр. гр. $Im\bar{3}m$) структуру типа аргентита β-Ag_2S

Уточнение рентгенограммы сульфида серебра, полученной при температуре 463 К (рис. 1c) показало, что при этой температуре сульфид серебра со-

Таблица 1. Кристаллические структуры моноклинного нанопорошка α-$Ag_{1.93}S$ со структурой акантита и размером частиц ~ 50 нм при 298 K и кубического сульфида серебра β-Ag2S со структурой аргентита при 463 K

Фаза и ее пр. гр.	Параметры ячейки (нм)	Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты			Степень заполнения
				x/a	y/b	z/c	
α-$Ag_{1.93}S$	$a = 0.4234(3)$	Ag1	4(e)	0.0715	0.0151(0)	0.3093(9)	0.97
	$b = 0.6949(3)$						
$(P2_1/c)$	$c = 0.9549(5)$	Ag2	4(e)	0.2736	0.8240(9)	0.0625(0)	0.96
$^*Z = 4$	$\beta = 125.43°$	S	4(e)	0.4920	0.2339(8)	0.1321(1)	1.00
β-Ag_2S	$a = 0.4863(1)$	Ag1	6(b)	0	0.5	0.5	0.0978
$(Im\bar{3}m)$		Ag2	48(j)	0	0.3306(5)	0.4122(7)	0.0711
$Z = 2$		S	2(a)	0	0	0	1.00

$^*Z$ – число формульных единиц в элементарной ячейке.

держит только кубическую (пр. гр. $Im\bar{3}m$) фазу со структурой типа аргентита β-Ag_2S. Согласно высокотемпературным рентгеновским данным в элементарной ячейке аргентита β-Ag_2S два атома серы S занимают кристаллографические позиции $2(a)$ и образуют оцк подрешетку. Четыре атома серебра Ag статистически распределены по 54 позициям $6(b)$ и $48(j)$ с вероятностями заполнения ~ 0.0978 и ~ 0.0711, соответственно.

Атомные координаты нанопорошков сульфида серебра с моноклинной структурой акантита α-Ag_2S и кубической структурой аргентита β-Ag_2S приведены в табл. 1.

В целом рентгеновское *in situ* исследование сульфида серебра обнаружило только акантит при $T \leq \leq 443$ K и только аргентит при $T > 453$ K. С учетом этого и данных [9–13] при нагреве моноклинного акантита α-Ag_2S до температуры ~ 449–450 K происходит полиморфный фазовый переход с образованием оцк аргентита β-Ag_2S.

Схема смещений атомов S из узлов оцк подрешетки аргентита и моноклинно искаженная подрешетка атомов S, построенная с учетом координат атомов S в моноклинной (пр. гр. $P2_1/c$) фазе α-Ag_2S, показаны на рис. 2.

В результате смещений атомов S из оцк позиций $2(a)$ решетки аргентита возникают моноклинные трансляции **a**, **b** и **c**, направление которых является комбинацией базисных трансляций оцк решетки аргентита: $\mathbf{a}\|[11\text{-}1]_{\rm bcc}/2$, $\mathbf{b}\|[1\text{-}10]_{\rm bcc}$ и $\mathbf{c}\|[001]_{\rm bcc}$. Однако по абсолютной величине моноклинные трансляции $|\mathbf{a}|$, $|\mathbf{b}|$ и $|\mathbf{c}|$ несколько больше, чем $\sqrt{3}\cdot(a_{\rm bcc}/2)$, $\sqrt{2}\cdot a_{\rm bcc}$ и $2a_{\rm bcc}$. Для объяснения этого рассмотрим межатомные расстояния в аргентите.

В кубическом аргентите возможные расстояния между атомами серебра слишком малы для того, чтобы позиции $6(b)$ и $48(j)$ были заняты атомами Ag с вероятностью, равной 1. По этой причине степени заполнения позиций $6(b)$ и $48(j)$ атомами Ag (иначе говоря, вероятности обнаружения атомов Ag на позициях $6(b)$ и $48(j)$) очень малы и составляют менее 0.1 (см. табл. 1).

В акантите вследствие моноклинного искажения решетки атомы (ионы) серебра находятся на достаточно больших (больше, чем в аргентите) расстояниях друг от друга и поэтому занимают свои кристаллографические позиции $4(e)$ с вероятностью, близкой к 1.

Синтезированный моноклинный нанопорошок α-Ag_2S в микроскопе JEOL JEM-2010 нагревали электронным пучком. Нагрев наночастиц сульфида серебра до разных температур проводили, регулируя энергию электронного пучка. При нагреве наночастицы Ag_2S от комнатной температуры до ~ 450 K сохраняется моноклинная структура с увеличением периодов решетки. Нагрев до 455–460 K сопровождается перестройкой моноклинной структуры акантита α-Ag_2S в кубическую структуру аргентита β-Ag_2S. Дальнейший нагрев приводит к увеличению периода решетки кубического аргентита. При уменьшении энергии электронного пучка период решетки аргентита уменьшается. При температуре ниже ~ 455 K происходит переход от кубической структуры аргентита к моноклинной структуре акантита.

Изображения наночастиц сульфида серебра до и после радиационного нагрева, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения HRTEM (рис. 3), подтверждают образование аргентита.

HRTEM изображение наночастицы сульфида серебра до радиационного нагрева представлено на рис. 3a. На рисунке 3b показана картина электронной дифракции, полученная Фурье-преобразованием (Fast Fourier Transform (FFT)) части этого изображения, выделенной белым контуром; область электронной дифракции содержит пятна (001), (010), (011) и (012) (рис. 3b), соответствующие моноклинно-

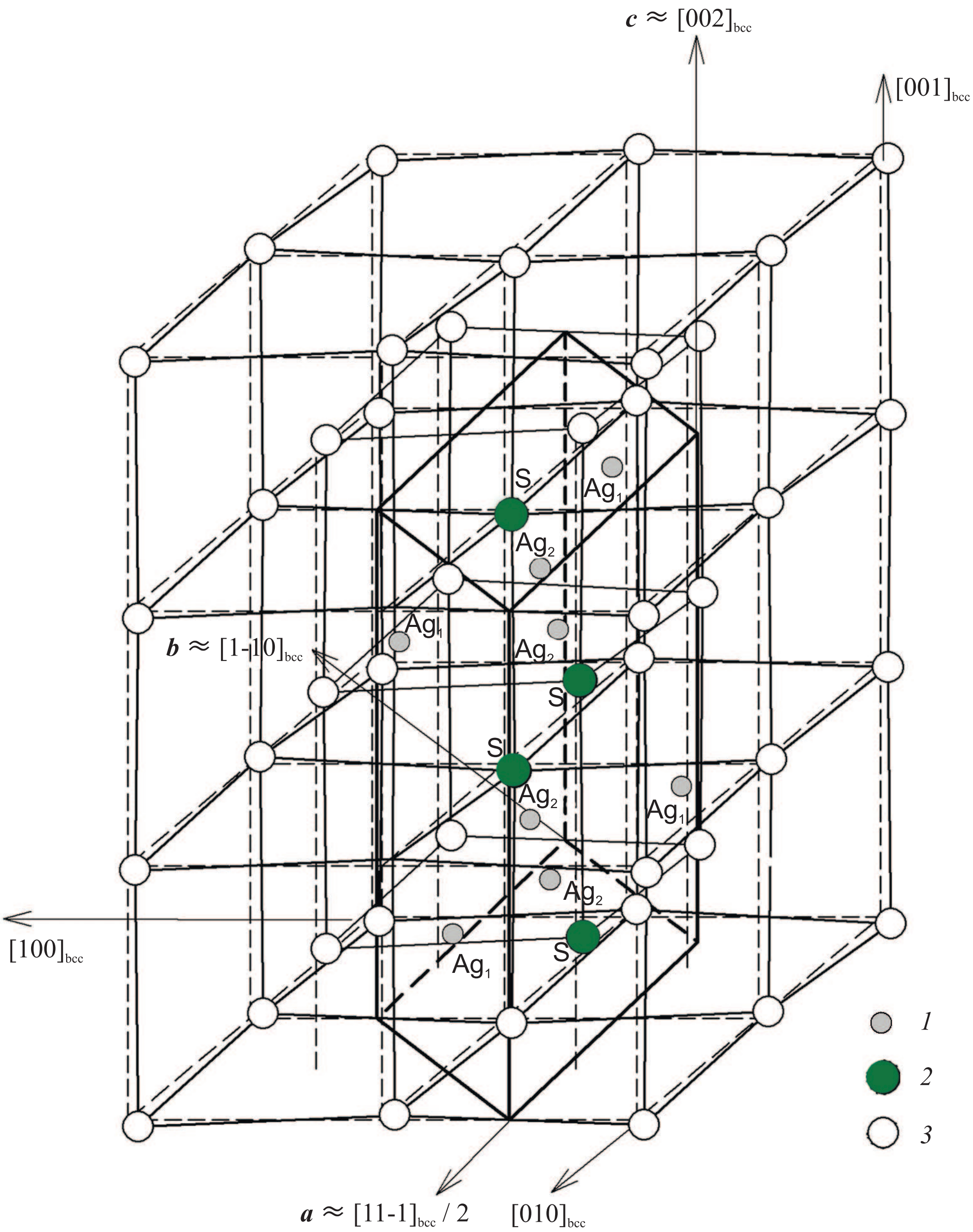

Рис. 2. (Цветной онлайн) Схема смещений атомов S из положений оцк подрешетки аргентита и размещение атомов S в моноклинном акантите. Контуры решетки кубического аргентита показаны пунктиром, искаженная из-за смещений атомов S решетка аргентита показана сплошной линией. Моноклинная (пр. гр. $P2_1/c$) элементарная ячейка акантита α-Ag_2S показана толстой сплошной линией. *1* и *2* – атомы Ag и S, расположенные в моноклинной элементарной ячейке акантита α-Ag_2S; *3* – атомы S, расположенные вне моноклинной элементарной ячейки

му (пр. гр. $P2_1/c$) акантиту α-Ag_2S. Эти отражения наблюдаются вдоль оси зоны $[100]_{P2_1/c}$ моноклинного акантита α-Ag_2S.

HRTEM изображение наночастицы сульфида серебра, нагретой электронным пучком до температуры выше, чем $T_{\rm trans}$, показано на рис. 3c, картина электронной дифракции, полученная Фурье-преобразованием части этого HRTEM изображения, выделенной белым контуром, представлена на рис. 3d. Дифракционные пятна на картине электрон-

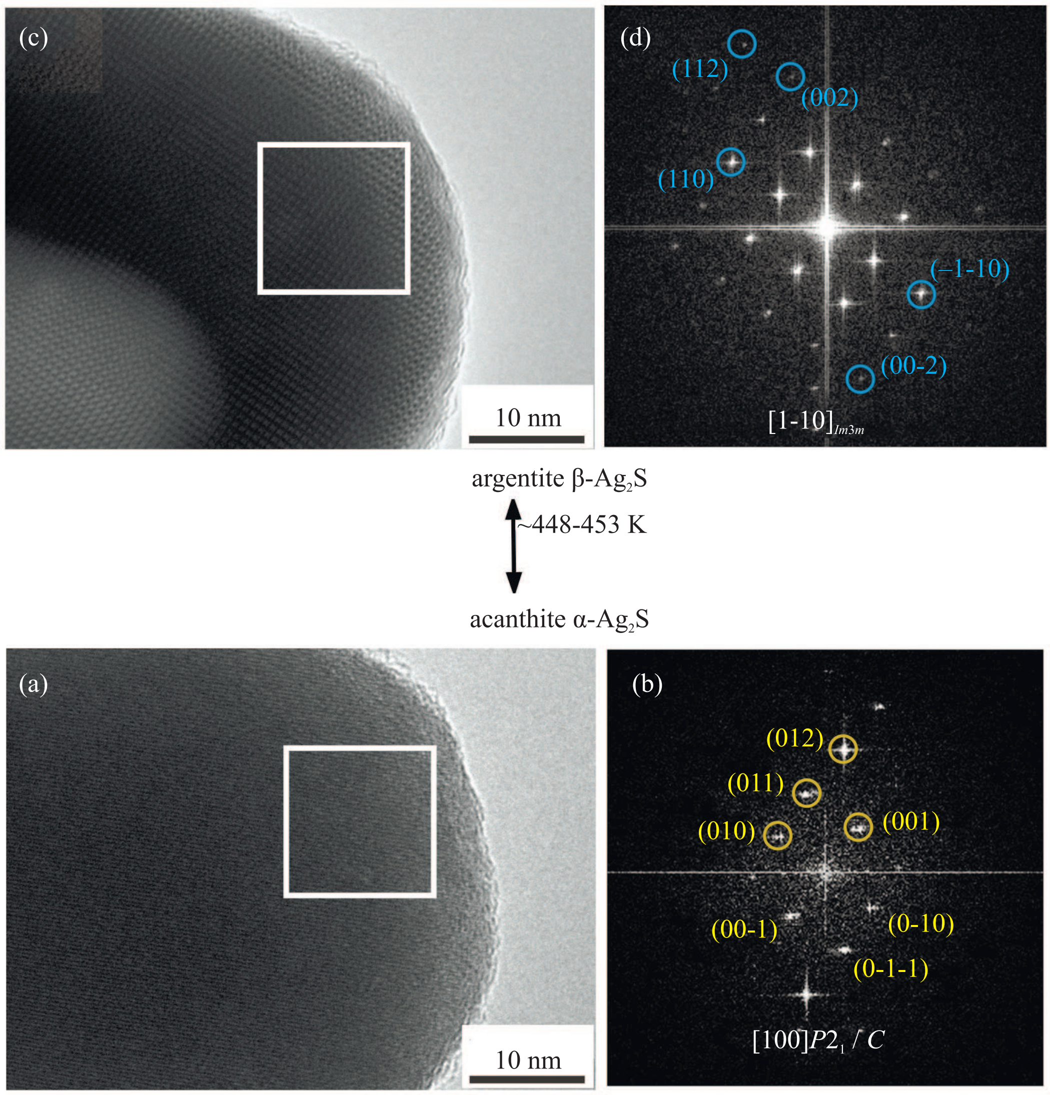

Рис. 3. (Цветной онлайн) HRTEM изображения (a), (c) наночастицы сульфида серебра до и после радиационного нагрева и картины электронной дифракции (b), (d), полученные Фурье-преобразованием (FFT) частей этих HRTEM изображений, выделенных белыми контурами. Дифракционная картина (b) содержит пятна (001), (010), (011) и (012), соответствующие моноклинному (пр. гр. $P2_1/c$) акантиту α-Ag_2S, а картина электронной дифракции (d) содержит пятна (002), (110) и (112) кубического (пр. гр. $Im\bar{3}m$) аргентита

ной дифракции (рис. 3d) имеют кристаллографические индексы (002), (110) и (112) кубического (пр. гр. $Im\bar{3}m$) аргентита и наблюдаются вдоль оси зоны $[1{-}10]_{Im\bar{3}m}$ кубического аргентита β-Ag_2S.

Как было отмечено, моноклинная (пр. гр. $P2_1/c$) структура акантита α-Ag_2S является результатом небольших смещений атомов серы из положений оцк (пр. гр. $Im\bar{3}m$) решетки аргентита β-Ag_2S. Найденные координаты атомов в элементарных ячейках акантита и аргентита позволяют выяснить ориентационные соотношения между ними, реализуемые при обратимом фазовом превращении акантит-аргентит.

В частности, взаимное положение атомных плоскостей $(010)_{P2_1/}$, $(020)_{P2_1/c}$ и $(001)_{P2_1/c}$ акантита, с одной стороны, и атомных плоскостей $(1{-}10)_{Im-3m}$ и $(333/2)_{Im-3m}$ аргентита, с другой стороны, проанализировано и представлено в дополнительном материале.

Взаимное положение атомных плоскостей идеального (без учета атомных смещений) и реального (с учетом атомных смещений) акантита и углы между этими плоскостями были рассчитаны обычными методами аналитической геометрии (см. дополнительный материал).

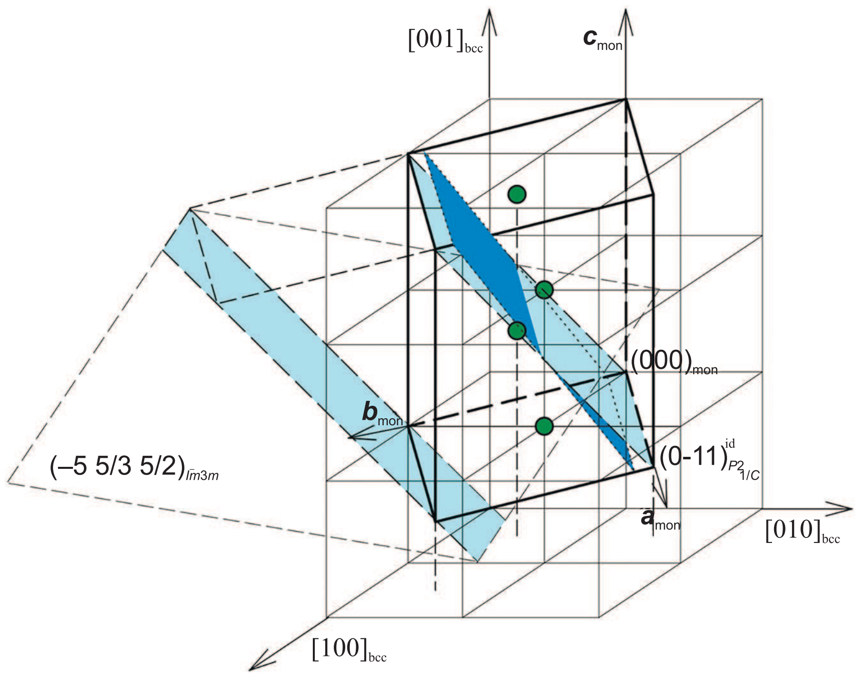

Рис. 4. (Цветной онлайн) Ориентационные соотношения между атомной плоскостью $(0{-}11)^{\mathrm{id}}_{P2_1/c}$ акантита и плоскостями аргентита. Диагональная атомная плоскость аргентита, параллельная идеальной (без учета смещений атомов S) плоскости $(0{-}11)^{\mathrm{id}}_{P2_1/c}$ акантита, совпадает с плоскостью $(-5\,5/3\,5/2)_{Im-3m}$ аргентита и параллельна плоскостям $(-6\,2\,3)_{Im-3m}$ и $(-3\,1\,3/2)_{Im-3m}$. Элементарная ячейка акантита α-Ag_2S показана без учета смещений атомов S. Идеальная плоскость $(0{-}11)^{\mathrm{id}}_{P2_1/c}$ акантита выделена голубым цветом. Реальная (с учетом атомных смещений) атомная плоскость $(0{-}11)_{P2_1/c}$ акантита выделена синим цветом и направлена под углом $\sim 1.76^\circ$ к идеальной атомной плоскости $(0{-}11)^{\mathrm{id}}_{P2_1/c}$

Атомная плоскость $(0{-}11)^{\mathrm{id}}_{P2_1/}$ акантита, проходящая через диагонали боковых граней моноклинной ячейки, без учета смещений атомов из позиций решетки аргентита совпадает с плоскостью $(-5\,5/3\,5/2)_{Im-3m}$, изображенной пунктиром в виде четырехугольника на рис. 4, и параллельна плоскостям $(-6\,2\,3)_{Im-3m}$ и $(-3\,1\,3/2)_{Im-3m}$ аргентита.

Идеальная атомная плоскость $(0{-}11)^{\mathrm{id}}_{P2_1/c}$ проходит через три узла с моноклинными координатами $(100)_{\mathrm{mon}}$, $(000)_{\mathrm{mon}}$ и $(011)_{\mathrm{mon}}$. В соответствии с рис. 2 моноклинные координаты преобразуются в кубические по формулам $x_{\mathrm{cub}} = x_{\mathrm{mon}}/2 + y_{\mathrm{mon}}$, $y_{\mathrm{cub}} = x_{\mathrm{mon}}/2 - y_{\mathrm{mon}} + 3/2$ и $z_{\mathrm{cub}} = -x_{\mathrm{mon}}/2 + 2z_{\mathrm{mon}} + 1/2$, поэтому эти узлы имеют кубические координаты $(0.5\,2\,0)_{\mathrm{cub}}$, $(0\,1.5\,0.5)_{\mathrm{cub}}$ и $(1\,0.5\,2.5)_{\mathrm{cub}}$. В общем случае уравнение плоскости, проходящей через три точки, имеет вид $A_i x + B_i y + C_i z + D = 0$. Рассчитанное уравнение идеальной атомной плоскости $(0{-}11)^{\mathrm{id}}_{P2_1/c}$ в кубических координатах имеет вид $x - 3y - 2z + 5.5 = 0$, т. е. $A_1 = 1$, $B_1 = -3$ и $C_1 = -2$.

Реальная (с учетом смещений атомов) атомная плоскость $(0{-}11)_{P2_1/c}$ акантита проходит через атомы Ag1 с моноклинными координатами $(0.9285\,0.5151\,0.1906)_{\mathrm{mon}}$ и $(0.9285\,0.9849\,0.6906)_{\mathrm{mon}}$ и аналогичный атом Ag1 с координатами $(1.9285\,0.5151\,0.1906)_{\mathrm{mon}}$ в соседней моноклинной элементарной ячейке, расстояние между плоскостями $(0{-}11)_{P2_1/c}$ акантита равно ~ 0.517 нм. Указанные атомы Ag1 имеют следующие кубические координаты: $(0.9794\,1.4492\,0.4170)_{\mathrm{cub}}$, $(1.4492\,0.974\,1.4170)_{\mathrm{cub}}$ и $(1.4784\,1.9492\,{-0.0831})_{\mathrm{cub}}$. В соответствии с выполненным решением (см. дополнительный материал), уравнение реальной плоскости $(0{-}11)_{P2_1/c}$ в кубических координатах записывается как $x - 2.7722y - 1.7722z + 3.7771 = 0$, где $A_2 = 1$, $B_2 = -2.7722$ и $C_2 = -1.7722$.

Плоскости $(0{-}11)^{\mathrm{id}}_{P2_1/c}$ и $(0{-}11)_{P2_1/c}$ в результате смещений атомов оказываются не параллельными, а направленными друг относительно друга под небольшим углом, который равен углу между нормалями к плоскостям. С учетом этого при известных уравнениях идеальной и реальной плоскостей, записанных в кубических координатах, величину угла φ между ними можно найти как $\cos\varphi = |A_1 A_2 +$

$+ B_1B_2 + C_1C_2|/(A_1^2 + B_1^2 + C_1^2)^{1/2}(A_2^2 + B_2^2 + C_2^2)^{1/2}$. Расчет показал, что $\varphi \simeq 1.76°$. На рисунке 4 идеальная $(0{-}11)^{\mathrm{id}}_{P2_1/c}$ и реальная $(0{-}11)_{P2_1/c}$ атомные плоскости показаны голубым и синим цветом соответственно.

Определение взаимной ориентации атомных плоскостей в моноклинном акантите α-Ag_2S и кубическом аргентите β-Ag_2S важно для понимания физического действия гетеронаноструктур Ag_2S/Ag и Ag_2S/ZnS, связанного с превращением "акантит-аргентит", которое согласно [16] является переходом беспорядок-порядок. В частности, гетеронаноструктура Ag_2S/Ag рассматривается как потенциальная основа для создания резистивных переключателей и энергонезависимых (*nonvolatile*) устройств памяти [14, 17, 18]. Гетеронаноструктуры на основе нанокристаллических сульфидов Ag_2S и ZnS [19] позволяют регулировать ширину запрещенной зоны и рассматриваются как перспективные наноматериалы для твердотельных УФ-лазеров, быстродействующих переключателей сопротивления, а также катализа. Заметим, что стабильность гетеронаноструктур на основе суперионного сульфида серебра Ag_2S зависит от его упругих свойств [20].

Авторы благодарят Е. Ю. Герасимова и А. В. Чукина за помощь в электронно-микроскопических и высокотемпературных рентгеновских измерениях.

Работа выполнена по государственному заданию # 0397-2019-0001 в Институте химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук.

1. R. C. Sarma and Y. A. Chang, Bull. Alloy Phase Diagrams **7**, 263 (1986).
2. R. Sadanaga and S. Sueno, Mineralog, J. Japan. **5**, 124 (1967).
3. L. S. Ramsdell, Am. Mineral. **28**, 401 (1943).
4. T. Blanton, S. Misture, N. Dontula, and S. Zdzieszynski, Powder Diffraction **26**, 110 (2011).
5. R. J. Cava, F. Reidinger, and B. J. Wuensch, J. Solid State Chem. **31**, 69 (1980).
6. S. I. Sadovnikov, A. I. Gusev, and A. A. Rempel, Superlat. Microstr. **83**, 35 (2015).
7. S. I. Sadovnikov, A. I. Gusev, and A. A. Rempel, Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 12466 (2015).
8. S. I. Sadovnikov, A. I. Gusev, and A. A. Rempel, Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 20495 (2015).
9. А. А. Ремпель, С. И. Садовников, Г. Клинзер, В. Шпренгель, Письма в ЖЭТФ **107**, 6 (2018).
10. C. M. Perrott and N. H. Fletcher, J. Chem. Phys. **50**, 2344 (1969).
11. W. T. Thompson and S. N. Flengas, Can. J. Chem. **49**, 15503 (1971).
12. F. Grønvold and E. F. Westrum, J. Chem. Thermodyn. **18**, 381 (1986).
13. С. И. Садовников, А. В. Чукин, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, ФТТ **58**, 32 (2016).
14. C. H. Liang, K. Terabe, T. Hasegawa, and M. Aono, Nanotechnology **18**, 485202 (2007).
15. X'Pert HighScore Plus. Version 2.2e (2.2.5). ©2009 PANalytical B. V. Almedo, the Netherlands.
16. С. И. Садовников, А. И. Гусев, Письма в ЖЭТФ **109**, 605 (2019).
17. D. Wang, L. Liu, Y. Kim, Z. Huang, D. Pantel, D. Hesse, and M. Alexe, Appl. Phys. Lett. **98**, 243109 (2011).
18. С. И. Садовников, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, Письма в ЖЭТФ **106**, 569 (2017).
19. С. И. Садовников, А. И. Гусев, Письма в ЖЭТФ **113**, 733 (2021).
20. С. И. Садовников, Письма в ЖЭТФ **112**, 203 (2020).