

ПРЕДСКАЗАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФАЗ СУЛЬФИДА СЕРЕБРА, ПРОИЗВОДНЫХ ОТ АРГЕНТИТА

С. И. Садовников ^а, М. Г. Костенко ^а, А. И. Гусев ^{а*}, А. В. Лукьянов ^{б,с}

^а Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
620990, Екатеринбург, Россия

^б Институт физики металлов им. М. Н. Михеева
Уральского отделения Российской академии наук
620108, Екатеринбург, Россия

^с Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б. Н. Ельцина
620002, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 15 сентября 2023 г.,
после переработки 19 октября 2023 г.
Принята к публикации 20 октября 2023 г.

Широко известны такие фазы сульфида серебра, как объемно-центрированный кубический аргентит и моноклинный акантит. Традиционно акантит рассматривается как единственная низкотемпературная фаза сульфида серебра. Низкотемпературный моноклинный акантит можно рассматривать как результат упорядочения атомов серы в неметаллической объемно-центрированной кубической подрешетке аргентита, сопровождающегося перераспределением атомов серебра. Однако нельзя исключить возможное существование других низкотемпературных фаз сульфида серебра. Поиск модельных фаз сульфида серебра выполнен с использованием эволюционного алгоритма. Рассмотрена возможность образования фаз Ag_2S с кубической, тетрагональной, орторомбической, тригональной, моноклинной и триклинной симметриями. Расчет энергии когезии и энтальпии образования показал, что энергетически наиболее благоприятно образование низкосимметричных фаз Ag_2S . Вычислены упругие константы жесткости c_{ij} всех предсказанных фаз Ag_2S и определена их механическая устойчивость. Рассчитаны плотности электронных состояний предсказанных фаз Ag_2S . Найдены каналы переходов беспорядок–порядок, связанные с образованием из неупорядоченного аргентита низкотемпературного нерелаксированного моноклинного акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ и кубического (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) сульфида серебра Ag_2S . Определены пространственные распределения модулей Юнга и всестороннего сжатия кубического (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) сульфида серебра Ag_2S и установлена слабая анизотропия его упругих свойств.

DOI: 10.31857/S0044451024030076

1. ВВЕДЕНИЕ

Основными фазами сульфида серебра Ag_2S являются моноклинный (пространственная группа $P2_1/c$) акантит $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ и объемно-центрированный кубический (пространственная группа $Im\bar{3}m$) аргентит $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ [1]. При охлаждении ОЦК-аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ ниже температуры 450 К происходит фазовый переход с образованием моноклинного акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ [2]. В кубическом аргентите $\beta\text{-Ag}_{2\pm\delta}\text{S}$ с $\delta \approx 0.002$ может наблюдаться как небольшой дефицит, так и небольшой избыток

серебра. Крупнокристаллический (bulk) моноклинный акантит $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ является стехиометрическим, тогда как наночастицы сульфида серебра с размером менее 50 нм являются нестехиометрическими, имеют состав $\text{Ag}_{1.93}\text{S}$ и содержат вакантные узлы в металлической подрешетке [3].

Согласно [4, 5], структура акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ является результатом искажения ОЦК-подрешетки атомов серы S в структуре аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$. Превращение аргентит–акантит сопровождается искажением ОЦК-подрешетки атомов S до моноклинной подрешетки и смещениями атомов серы и серебра [6]. В общем случае превращение ОЦК-аргентита в низкотемпературный моноклинный акантит можно рассматривать как упорядочение в ОЦК-подрешетке атомов серы S [7]. Вариант упорядочения

* E-mail: gusev@ihim.uran.ru

аргентита с образованием моноклинной (пространственная группа $P2_1$) фазы Ag_2S был предложен в работе [8]. По-видимому, при понижении температуры в сульфиде серебра кроме акантита могут образовываться другие фазы сульфида серебра Ag_2S с иными структурами. Возможные модельные фазы сульфида серебра Ag_2S могут иметь кубическую, тетрагональную, орторомбическую, тригональную, моноклинную и триклинную симметрии.

Предсказание возможных модельных фаз сульфида серебра, имеющих иную, чем моноклинную акантит, структуру, важно для получения сульфидов серебра и сульфидных гетеронаноструктур типа $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$ с регулируемой шириной запрещенной зоны, что расширит потенциальное применение как сульфидов Ag_2S , так и гетероструктур $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$. В частности, применение фаз сульфида серебра, отличающихся по структуре от моноклинного акантита, благодаря более высокой скорости переключения позволит усовершенствовать работающие на основе гетероструктур $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$ резистивные переключатели и энергонезависимые устройства памяти. Кроме того, фазы сульфида серебра, отличающиеся от моноклинного акантита, могут использоваться для фотокаталитического окисления примесей в воде, а также для фотокаталитического расщепления воды как метода получения водорода. Именно потенциальная возможность существования низкотемпературных фаз сульфида серебра, являющихся производными от высокотемпературного аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$, но отличных от акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$, вызвала интерес к моделированию подобных структур. Заметим, что экспериментально низкотемпературные фазы Ag_2S , отличные от акантита, никто не наблюдал, так как трансформация кристаллической структуры акантита при температуре ниже 300 К кинетически затруднена, а дифракционные картины возможных родственных фаз Ag_2S трудно различимы.

При моделировании фаз Ag_2S учитывалось, что ближайшие расстояния между атомами Ag должны быть больше, чем удвоенный атомный радиус серебра, равный 0.144–0.146 нм [9], т. е. больше, чем 0.288–0.292 нм. Другими словами, атомы Ag в модельных фазах сульфида серебра Ag_2S могут находиться друг от друга на расстоянии не менее 0.288–0.292 нм. В качестве энергетических характеристик модельных фаз Ag_2S рассчитывались их энтальпии образования и энергии когезии, а для оценки механической стабильности предсказанных фаз использовались рассчитанные упругие константы жесткости c_{ij} .

2. МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Поиск возможных модельных фаз Ag_2S выполнялся с помощью программы USPEX (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography) [10]. Эволюционный алгоритм USPEX, использованный для предсказания и моделирования кристаллических структур сульфидов серебра, подробно описан в работах [11–13].

Полная энергия предсказанных модельных структур рассчитывалась методом функционала электронной плотности (DFT) [14] с использованием приближения обобщенного градиента (GGA) в версии [15] и метода проекционных присоединенных волн (PAW) [16], реализованного в коде VASP (Vienna ab initio simulation package) [17]. Ступенчатая релаксация для определения равновесных параметров элементарных ячеек и положений атомов проводилась с помощью эволюционного алгоритма USPEX [10], а также с использованием алгоритма сопряженного градиента и квазиногового алгоритма RMM-DIIS, представленных в программном пакете VASP [18].

Термодинамическая устойчивость модельных фаз сульфидов серебра Ag_2S с разной кристаллической структурой оценивалась по их энтальпии образования ΔH_f при $T = 0$ К и $P = 0$ по реакции $2\text{Ag} + \text{S} = \text{Ag}_2\text{S}$ из металлического серебра Ag (пространственная группа № 225 — $Fm\bar{3}m$) и орторомбической серы S (пространственная группа № 70 — $Fddd$). Энтальпии образования ΔH_f предсказанных фаз Ag_2S определялись с учетом реального числа атомов в элементарных ячейках Ag, S и Ag_2S . Элементарная ячейка металлического серебра содержит четыре атома Ag ($N_{\text{Ag-cond}} = 4$), элементарная ячейка орторомбической серы S содержит 128 атомов S ($N_{\text{S-cond}} = 128$), а предсказанная фаза Ag_2S содержит Z формульных единиц. Число формульных единиц Ag_2S совпадает с числом атомов S в прогнозируемой фазе. С учетом этого энтальпия образования ΔH_f фазы Ag_2S определялась по формуле

$$\Delta H_f = \frac{1}{Z} \left[E_{\text{phase}} - \frac{N_{\text{Ag}} E_{\text{Ag-cond}}}{N_{\text{Ag-cond}}} - \frac{N_{\text{S}} E_{\text{S-cond}}}{N_{\text{S-cond}}} \right], \quad (1)$$

где E_{phase} — энергия предсказанной фазы Ag_2S , $E_{\text{Ag-cond}} = -10.86$ эВ — энергия конденсированного металлического серебра Ag с кубической (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) структурой, $E_{\text{S-cond}} = -528.17$ эВ — энергия конденсированной серы S с орторомбической (пространственная груп-

па $Fddd$) структурой, N_{Ag} и N_S — числа атомов Ag и S в элементарной ячейке прогнозируемой фазы Ag_2S ; Z — количество формульных единиц в предсказываемой фазе Ag_2S . Деление на Z нормирует значения ΔH_f на одну формульную единицу Ag_2S (т. е. на один атом S). Энергии E_{phase} , $E_{Ag-cond}$ и E_{S-cond} были предварительно рассчитаны методом функционала электронной плотности в программном пакете VASP.

Электронная структура и полная энергия фаз Ag_2S были изучены в рамках теории функционала плотности [14] с использованием приближения обобщенного градиента [15] и метода проекционных присоединённых волн [17], реализованных в коде VASP [16, 18]. Диаграммы плотности электронных состояний (DOS) рассчитывались методом тетраэдров с поправками Блөхля (Blöchl) [19]. Кривые зонной структуры строились по траекториям k-точек с помощью инструмента SeeK-path, предложенного в работе [20].

Константы упругой жесткости c_{ij} рассчитывались методом конечных разностей, реализованным в программном пакете VASP [16–18]. Механическая устойчивость модельных структур определялась с использованием необходимых и достаточных критериев, приведенных в работе [21].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно эволюционному алгоритму USPEX, наряду с моноклинным акантитом $\alpha-Ag_2S$ в качестве альтернативных низкотемпературных фаз предположительно могут формироваться кубические (пространственные группы $Pn\bar{3}m$ и $Fd\bar{3}m$), тетрагональные (пространственные группы $P4c2$ и $P4/mmm$) и тригональные (пространственные группы $R\bar{3}$ и $R\bar{3}m$) фазы Ag_2S .

Энергетические характеристики этих модельных фаз Ag_2S , предсказанных с помощью кода USPEX, приведены в табл. 1.

Элементарные ячейки модельных кубических, тетрагональных и тригональных фаз Ag_2S , которые предположительно могут формироваться как альтернативные низкотемпературные фазы наряду с моноклинным акантитом $\alpha-Ag_2S$, показаны на рис. 1. Векторы трансляции и атомные координаты в элементарных ячейках этих модельных фаз Ag_2S приведены в табл. 2. Все эти модельные кристаллические структуры, а также описанные далее предсказанные орторомбические, моноклинные и триклинная структуры Ag_2S были визуализированы с помощью программы VESTA [22].

Энтальпии образования ΔH_f модельных кубических фаз Ag_2S с пространственными группами $Pn\bar{3}m$ и $Fd\bar{3}m$, показанных на рис. 1а, равны -0.191 и $+3.573$ эВ/форм.ед. (см. табл. 1). Ясно, что образование модельной кубической (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) фазы Ag_2S термодинамически невозможно, тогда как модельная кубическая (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) структура Ag_2S достаточно выгодна по энтальпии образования. Модельные тетрагональные структуры Ag_2S с пространственными группами $P4c2$ и $P4/mmm$, рассчитанные в коде USPEX, показаны на рис. 1б. Энтальпии образования ΔH_f этих структур равны $+0.394$ и $+1.313$ эВ/форм.ед. (см. табл. 1). Судя по положительным величинам энтальпий образования ΔH_f , образование таких тетрагональных структур сульфида серебра энергетически невозможно. Рассчитанные энтальпии образования ΔH_f модельных тригональных структур Ag_2S (пространственная группа $R\bar{3}$ и $R\bar{3}m$), показанных на рис. 1с, почти одинаковы и равны $+0.042$ и $+0.041$ эВ/форм.ед. соответственно (см. табл. 1). Ясно, что образование этих модельных тригональных структур Ag_2S тоже энергетически невыгодно.

Таким образом, среди кубических, тетрагональных и тригональных модельных фаз только предсказанная кубическая (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) структура Ag_2S с энтальпией образования -0.191 эВ/форм.ед. может быть альтернативной низкотемпературной фазой сульфида серебра.

Элементарные ячейки модельных орторомбических фаз Ag_2S с пространственными группами $Cmce$ и $Cmct$ показаны на рис. 2. Векторы трансляции и атомные координаты в элементарных ячейках орторомбических фаз Ag_2S приведены в табл. 3. Рассчитанные энтальпии образования ΔH_f этих структур равны -0.219 и -0.199 эВ/форм.ед. соответственно (см. табл. 1), поэтому их образование вполне возможно.

С помощью кода USPEX были рассчитаны также моноклинные (пространственная группа $P2_1/c$) модели структуры $\alpha-Ag_2S$ (акантит) до релаксации и после релаксации (рис. 3). Нерелаксированная структура соответствует моноклинной (пространственная группа $P2_1/c$) структуре акантита $\alpha-Ag_2S$, описанной в работе [23]. Первоначальная релаксация проводилась по энергии, затем структура пересчитывалась с более точными критериями сходимости. Векторы трансляции и атомные координаты в элементарных ячейках нерелаксированной и релаксированной моноклинных (пространственная группа $P2_1/c$) фаз сульфида серебра со структу-

Таблица 1. Рассчитанные энтальпии образования ΔH_f и полное понижение симметрии N_{tot} предсказанных фаз сульфида серебра. E_{phase} — энергия предсказанной структуры Ag_2S , рассчитанная методом DFT в коде VASP

Симметрия и пространственная группа	Число атомов		Z	E_{phase} , эВ	ΔH_f , эВ/(Ag_2S форм. ед.)	N_{tot}
	N_{Ag}	N_{S}				
Кубическая ($224-Pn\bar{3}m$)	4	2	2	−19.498	−0.191	1.5
Кубическая ($227-Fd\bar{3}m$)	32	16	16	−95.749	3.573	8
Тетрагональная ($116-P\bar{4}c2$)	8	4	4	−36.655	0.394	12
Тетрагональная ($123-P4/mmm$)	2	1	1	−8.2445	1.313	1.5
Тригональная ($148-R\bar{3}$)	2	1	1	−9.516	0.042	4
Тригональная ($166-R\bar{3}m$)	4	2	2	−19.033	0.041	4
Орторомбическая ($64-Cmce$)	16	8	8	−78.216	−0.219	30
Орторомбическая ($63-Cmcm$)	8	4	4	−39.027	−0.199	12
Моноклинная ($14-P2_1/c$) нерелаксированный акантит	8	4	4	−38.361	−0.033	24
Моноклинная ($14-P2_1/c$) релаксированный акантит	8	4	4	−39.028	−0.199	30
Моноклинная ($14-P2_1/c$)	8	4	4	−39.107	−0.219	36
Триклинная ($1-P1$)	8	4	4	−39.125	−0.223	96

рой акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ приведены в табл. 4. Лучшей по энтальпии образования оказалась релаксированная моноклинная (пространственная группа $P2_1/c$) модель акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$. Энтальпии образования ΔH_f нерелаксированной структуры акантита равна −0.033 эВ/форм. ед., тогда как энтальпии образования ΔH_f релаксированной структуры акантита существенно меньше и составляет −0.199 эВ/форм. ед. (см. табл. 1).

Расчет показал, что рентгенограмма нерелаксированного акантита с большой точностью совпадает с экспериментальными рентгенограммами крупнокристаллического моноклинного (пространственная группа $P2_1/c$) акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ [23]. После релаксации акантита несколько изменились параметры элементарной ячейки и, соответственно, координаты атомов Ag и S (см. табл. 4). В результате атомных смещений в релаксированной фазе наблюдается более упорядоченное размещение атомов, особенно атомов Ag, по сравнению с нерелаксированным акантитом (см. рис. 3). В частности, атомы Ag преимущественно располагаются в атомных плоскостях, перпендикулярных осям a и c элементарной ячейки. Заметим, что в многочисленных экспериментальных исследованиях сульфида серебра, обобщенных в работе [5], в качестве низкотемпературной фазы независимо от способа и условий синтеза наблюдался только нерелаксированный акантит.

Расчет других модельных структур Ag_2S показал, что описанная в литературе [4, 23] моноклинная структура акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ является не единственно возможной и наиболее энергетически выгодной низкотемпературной фазой сульфида серебра. В результате расчетов удалось найти моноклинную (пространственная группа $P2_1/c$) фазу Ag_2S (рис. 4, слева) с более низкой энергией в основном состоянии по сравнению с релаксированным акантитом. Векторы трансляции и атомные координаты в элементарной ячейке этой моноклинной (пространственная группа $P2_1/c$) фазы сульфида серебра приведены в табл. 5. Энтальпия образования ΔH_f этой моноклинной (пространственная группа $P2_1/c$) фазы Ag_2S равна −0.219 эВ/форм. ед. (см. табл. 1), т. е. на 0.02 эВ/форм. ед. меньше энтальпии релаксированного акантита.

В результате проведенного моделирования других возможных структур Ag_2S удалось установить, что моноклинные фазы сульфида серебра Ag_2S не самые энергетически выгодные низкотемпературные фазы. Расчеты позволили найти триклинную (пространственная группа $P1$) фазу Ag_2S (рис. 4, справа). Эта фаза Ag_2S имеет самые низкие энергию когезии $E_{coh} = -8.304$ эВ/форм. ед. и энтальпию образования $\Delta H_f = -0.223$ эВ/форм. ед. (см. табл. 1) в основном состоянии при $T = 0$ К и $P = 0$. Векторы трансляции и атомные координаты в элементарной

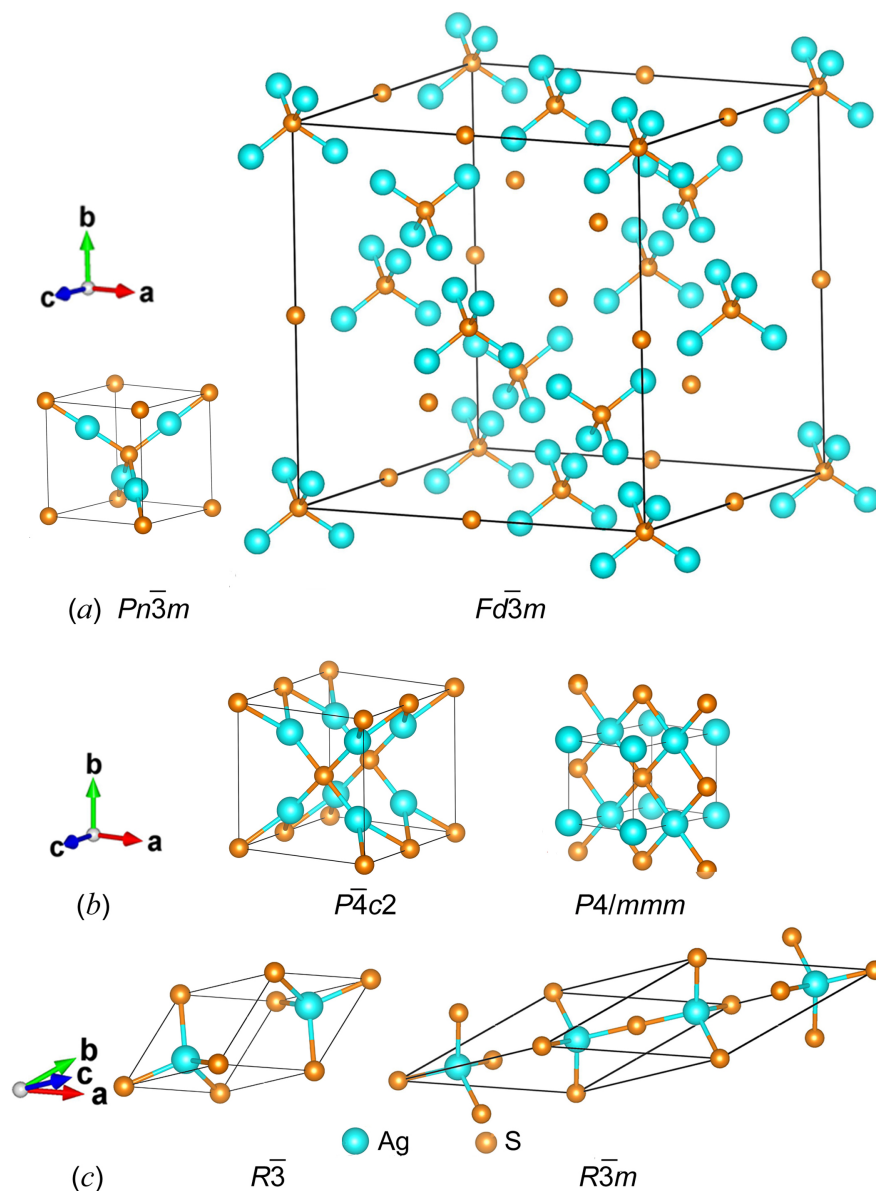


Рис. 1. Элементарные ячейки возможных упорядоченных структур Ag_2S , производных от аргентита: *a* — модельные кубические фазы Ag_2S с пространственными группами 224– $Pn\bar{3}m$ и 227– $Fd\bar{3}m$, *b* — модельные тетрагональные фазы Ag_2S с пространственными группами 116– $P\bar{4}c2$ и 123– $P4/mmm$, *c* — модельные тригональные фазы Ag_2S с пространственными группами 148– $R\bar{3}$ и 166– $R\bar{3}m$

ячейке триклинной (пространственная группа $P1$) фазы Ag_2S приведены в табл. 5.

Расчеты модельных структур сульфида серебра Ag_2S с помощью эволюционного алгоритма USPEX [10–13] показали, что понижение симметрии фаз Ag_2S от кубической, тетрагональной и тригональной до орторомбической, моноклинной и, особенно, триклинной кристаллографических систем сопровождается уменьшением их энергии и образованием наиболее энергетически выгодных структур. Действительно, превращение высокотемпературного кубического (пространственная группа

$Im\bar{3}m$) аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ в любую модельную структуру Ag_2S будет происходить с понижением симметрии.

Кристаллографические точечные группы и все элементы их симметрии перечислены в монографии [24] в соответствии с обозначениями, принятыми в [25]: 48 элементов полной кубической группы симметрии $m\bar{3}m$ (O_h) последовательно обозначены от h_1 до h_{48} .

Точечная группа $m\bar{3}m$ (O_h) ОЦК-аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ включает все 48 элементов симметрии h_1 – h_{48} кубической группы [24], т. е. $N_{h-arg} = 48$.

Таблица 2. Предсказанные модельные кубические, тетрагональные и тригональные структуры Ag₂S

Симметрия	Пространственная группа	Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в модельных структурах		
				$x/a \equiv x/a$	$y/b \equiv y/b$	$z/c \equiv z/c$
Кубическая	¹⁾ 224- $Pn\bar{3}m$	Ag	4(<i>b</i>)	0.2500001	0.2500001	0.2500001
		S	2(<i>a</i>)	0	0	0
	²⁾ 227- $Fd\bar{3}m$	Ag	32(<i>e</i>)	0.0800106	0.0800106	0.0800106
		S1	8(<i>a</i>)	0	0	0
		S2	8(<i>b</i>)	0.5	0.5	0.5
Тетрагональная	³⁾ 116- $P\bar{4}c2$	Ag1	4(<i>e</i>)	0.2303562	0.2303562	0.25
		Ag2	4(<i>f</i>)	0.2303562	0.2303562	0.75
		S1	2(<i>b</i>)	0.5	0.5	0.25
		S2	2(<i>c</i>)	0	0	0
	⁴⁾ 123- $P4/mmm$	Ag1	1(<i>a</i>)	0	0	0
		Ag2	1(<i>b</i>)	0	0	0.5
		S	1(<i>d</i>)	0.5	0.5	0.5
Тригональная	⁵⁾ 148- $R\bar{3}$	Ag	2(<i>c</i>)	0.2500007	0.2500007	0.2500007
		S	1(<i>a</i>)	0	0	0
	⁶⁾ 166- $R\bar{3}m$	Ag1	2(<i>c</i>)	0.1249771	0.1249771	0.1249771
		Ag2	2(<i>c</i>)	0.3750229	0.3750229	0.3750229
		S1	1(<i>a</i>)	0	0	0
		S2	1(<i>b</i>)	0.5	0.5	0.5

¹⁾ Параметры предсказанной элементарной ячейки (пространственная группа $Pn\bar{3}m$): $a = b = c = 0.544009$ нм, $Z = 2$, $V = 0.16099736$ нм³, $\mathbf{a} = [100]_{cub}$, $\mathbf{b} = [010]_{cub}$, $\mathbf{c} = [001]_{cub}$.

²⁾ Параметры предсказанной элементарной ячейки (пространственная группа $Fd\bar{3}m$): $a = b = c = 1.723559$ нм, $Z = 8$, $V = 5.120101924$ нм³, $\mathbf{a} = [100]_{cub}$, $\mathbf{b} = [010]_{cub}$, $\mathbf{c} = [001]_{cub}$.

³⁾ Параметры предсказанной элементарной ячейки (пространственная группа $P\bar{4}c2$): $a = b = 0.628234$ нм, $c = 0.715433$ нм, $Z = 4$, $V = 0.282365157$ нм³, $\mathbf{a} = [100]_{tetr}$, $\mathbf{b} = [010]_{tetr}$ и $\mathbf{c} = [001]_{tetr}$.

⁴⁾ Параметры предсказанной элементарной ячейки (пространственная группа $P4/mmm$): $a = b = 0.357475$ нм, $c = 0.546104$ нм, $Z = 1$, $V = 0.069785624$ нм³, $\mathbf{a} = [100]_{tetr}$, $\mathbf{b} = [010]_{tetr}$, $\mathbf{c} = [001]_{tetr}$.

⁵⁾ Параметры предсказанной элементарной ячейки (пространственная группа $R\bar{3}$): $a = b = c = 0.440645$ нм, $\alpha = 60.005^\circ$, $V = 0.060506592$ нм³, $Z = 1$.

⁶⁾ Параметры предсказанной элементарной ячейки (пространственная группа $R\bar{3}m$): $a = b = c = 0.763092$ нм, $\alpha = 33.5637^\circ$, $V = 0.120980424$ нм³, $Z = 2$.

Вращательное снижение симметрии N_{rot} равно отношению числа элементов симметрии точечной группы аргентита к числу элементов симметрии $N_{h-phase}$, входящих в точечную группу рассматриваемой модельной структуры Ag₂S, т.е. $N_{rot} = N_{h-arg}/N_{h-phase} = 48/N_{h-phase}$. Понижение трансляционной симметрии равно относительному изменению объема элементарной ячейки при превращении аргентита в модельную структуру Ag₂S. Общее понижение симметрии $N_{tot} = N_{rot} \times N_{tr}$ есть произведение вращательного понижения симметрии на понижение трансляционной симметрии. Например, при переходе аргентита в моноклин-

ный акантит α -Ag₂S объем элементарной ячейки увеличивается в два раза, т.е. $N_{tr} = 2$; точечная группа $2/m$ (C_{2h}) акантита включает $N_{h-acanth} = 4$ элемента симметрии h_1 , h_4 , h_{25} и h_{28} , поэтому $N_{rot} = 12$, а общее понижение симметрии N_{tot} равно 24. Понижение симметрии N_{tot} предсказанных модельных фаз Ag₂S относительно аргентита приведено в табл. 1. На примере структур сульфида серебра с одинаковой моноклинной (пространственная группа $P2_1/c$) симметрией особенно наглядно видно, что наибольшее понижение симметрии приводит к образованию фаз с наименьшей энтальпией образования (см. табл. 1).

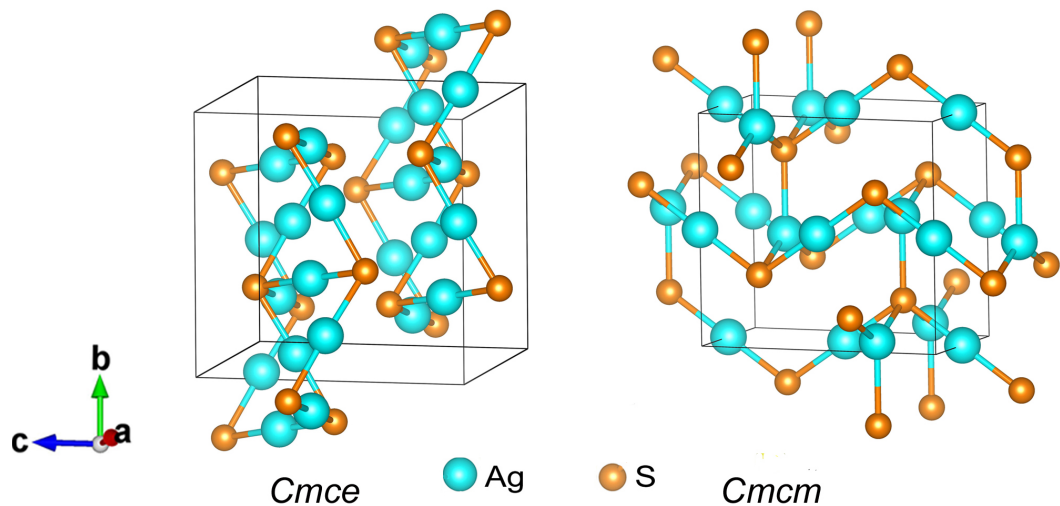


Рис. 2. Элементарные ячейки модельных орторомбических фаз Ag_2S с пространственными группами 64- $Cmce$ и 63- $Cmcn$

Таблица 3. Предсказанные модельные орторомбические структуры Ag_2S

Пространственная группа	Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в модельных структурах		
			$x/a \equiv x/a_{orthorh}$	$y/b \equiv y/b_{orthorh}$	$z/c \equiv z/c_{orthorh}$
1) 63- $Cmcn$	Ag	4(<u>b</u>)	0	0.5	0
	Ag	4(c)	0	0.04657	0.25
	S	4(<u>c</u>)	0	0.68496	0.25
2) 64- $Cmce$	Ag1	8(e)	0.25	0.22162	0.25
	Ag2	8(f)	0	0.02841	0.75496
	S	8(f)	0	0.72452	0.39559

1) Параметры предсказанной элементарной ячейки (пространственная группа $Cmcn$): $a = 0.461442$ нм, $b = 0.738306$ нм, $c = 0.791054$ нм, $V = 0.269500$ нм³, $Z = 4$.

2) Параметры предсказанной элементарной ячейки (пространственная группа $Cmce$): $a = 0.832398$ нм, $b = 0.834841$ нм, $c = 0.862424$ нм, $V = 0.599315$ нм³, $Z = 8$.

Все рассмотренные модельные низкотемпературные фазы Ag_2S весьма похожи по своему электронному строению. В их зонной структуре наблюдается запрещенная зона шириной от 0.6 до 1.5 эВ, указывающая на полупроводниковые свойства предсказанных фаз Ag_2S . Для релаксированных структур Ag_2S ширина запрещенной зоны E_g изменяется от 1.02 до 1.16 эВ и близка к экспериментально измеренным значениям 0.9–1.1 эВ [5].

Зонная структура нерелаксированного и релаксированного моноклинного (пространственная группа $P2_1/c$) акантита $\alpha-Ag_2S$ показана рис. 5а и 5б соответственно. Хорошо видно, что нерелаксированный акантит является прямозонным полупроводником. В результате релаксации зонная структура несколько изменилась, так как электрон, находящийся вблизи дна зоны проводимости, приобрел импульс, отличающийся от импульса электрона, распо-

ложенного вблизи максимума валентной зоны. Таким образом, релаксированный акантит становится непрямозонным полупроводником.

Плотности состояний нерелаксированного и релаксированного моноклинного (пространственная группа $P2_1/c$) акантита $\alpha-Ag_2S$ показаны на рис. 6а и 6б соответственно. Структура нерелаксированного акантита, сформированная по рентгеноструктурным данным [23], имеет значительно меньшую ширину запрещенной зоны, 0.72 эВ, по сравнению с $E_g = 1.02$ эВ релаксированного акантита $\alpha-Ag_2S$. Состояния вблизи уровня Ферми сформированы 4d-орбиталями Ag, состояния 3p S наиболее выражены в диапазонах энергий ниже 0.5–2.0 и 4.5–6.0 эВ относительно уровня Ферми.

Полная и парциальные плотности состояний предсказанной триклинной (пространственная группа $P1$) структуры Ag_2S с наименьшей эн-

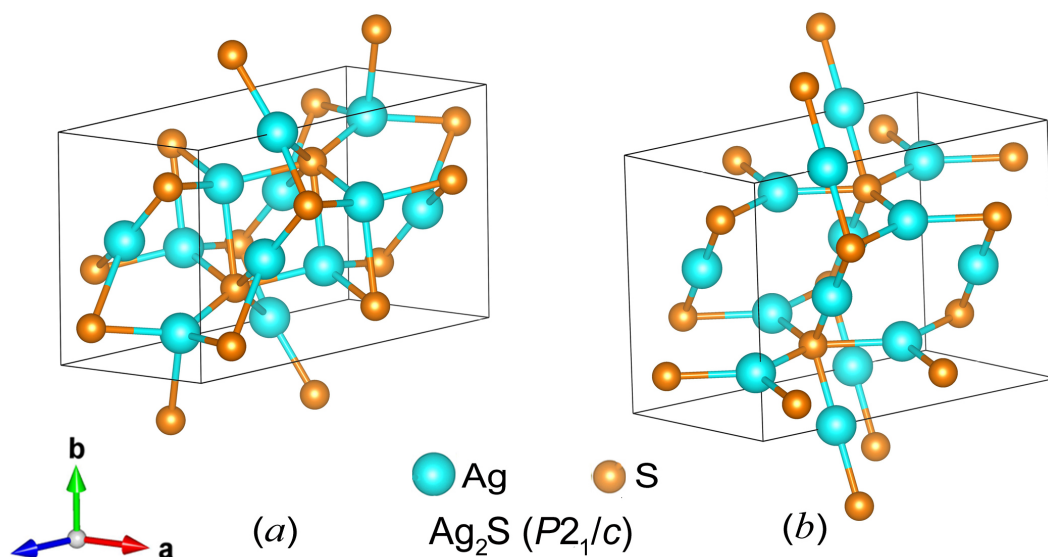


Рис. 3. Элементарные ячейки моноклинных (пространственная группа $P2_1/c$) фаз со структурой акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$. a — структура до релаксации [23], b — структура после релаксации

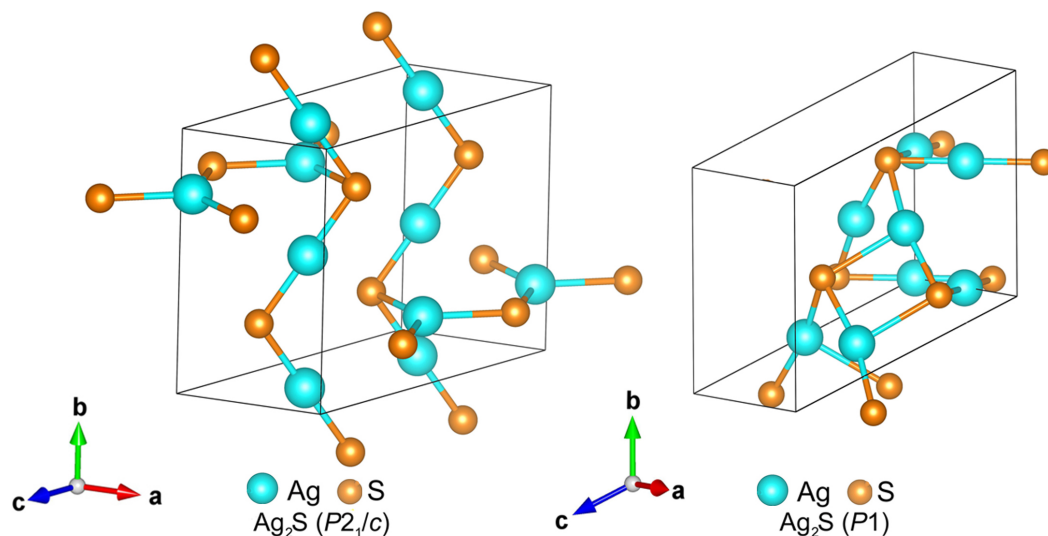


Рис. 4. Элементарная ячейка модельной моноклинной (пространственная группа $P2_1/c$) фазы Ag_2S (слева) с наименьшей среди предсказанных моноклинных структур энтальпией образования $\Delta H_f = -0.219$ эВ/форм. ед. и элементарная ячейка модельной триклинной (пространственная группа $P1$) фазы Ag_2S (справа) с наименьшей энтальпией образования $\Delta H_f = -0.223$ эВ/форм. ед.

тальпией образования $\Delta H_f = -0.223$ эВ/форм. ед. (см. табл. 1) показаны на рис. 6с. Ширина запрещенной зоны E_g триклинного сульфида серебра равна 1.16 эВ. Ширина запрещенной зоны E_g орторомбического (пространственная группа $Cmce$) сульфида серебра составляет 1.04 эВ (рис. 6d), что чуть больше E_g релаксированного акантита. Для моноклинного (пространственная группа $P2_1/c$) акантита и орторомбического (пространственная группа $Cmce$) сульфида серебра край валентной зоны вблизи уровня Ферми имеет наклон (см. рис. 6a, 6b и 6d) и напоминает экспериментальные опти-

ческие спектры [26, 27]. Ширина валентной зоны акантита приблизительно равна 4–6 эВ, что совпадает с данными эксперимента по фотоэлектронной спектроскопии сульфида серебра [8, 28].

Предсказанная кубическая (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) структура Ag_2S была предложена как производная от структуры ОЦК (пространственная группа $Im\bar{3}m$) аргенита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$. Энтальпия образования $\Delta H_f = -0.191$ эВ/форм. ед. этой структуры является одной из наименьших среди предсказанных фаз сульфида серебра. Электронная структура предсказанной кубической (простран-

Таблица 4. Моноклинные (пространственная группа $14 - P_{21}/c$) α -Ag₂S структуры акантита до релаксации [27] и после релаксации

Моноклинная (пространственная группа P_{21}/c) α -Ag ₂ S	Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в модельных структурах		
			$x/a \equiv x/a_{mon}$	$y/b \equiv y/b_{mon}$	$z/c \equiv z/c_{mon}$
1) Нерелаксированная элементарная ячейка [27]	Ag1	4(<i>e</i>)	0.07157	0.48487	0.80943
	Ag2	4(<i>e</i>)	0.27353	0.67586	0.56247
	S	4(<i>e</i>)	0.4922	0.2341	0.13217
2) Релаксированная элементарная ячейка	Ag1	4(<i>e</i>)	0.04498	0.74996	0.47750
	Ag2	4(<i>e</i>)	0.50004	0.00001	0.25002
	S1	4(<i>e</i>)	0.31581	0.25002	0.34210

1) Параметры нерелаксированной элементарной ячейки (пространственная группа P_{21}/c): $a = 0.42264$ нм, $b = 0.69282$ нм, $c = 0.953171$ нм, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 125.554^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 0.227068$ нм³, $Z = 4$.
2) Параметры релаксированной элементарной ячейки (пространственная группа P_{21}/c): $a = 0.435628$ нм, $b = 0.791975$ нм, $c = 0.871257$ нм, $\alpha = 9^\circ$, $\beta = 116.111^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 0.269911$ нм³, $Z = 4$.

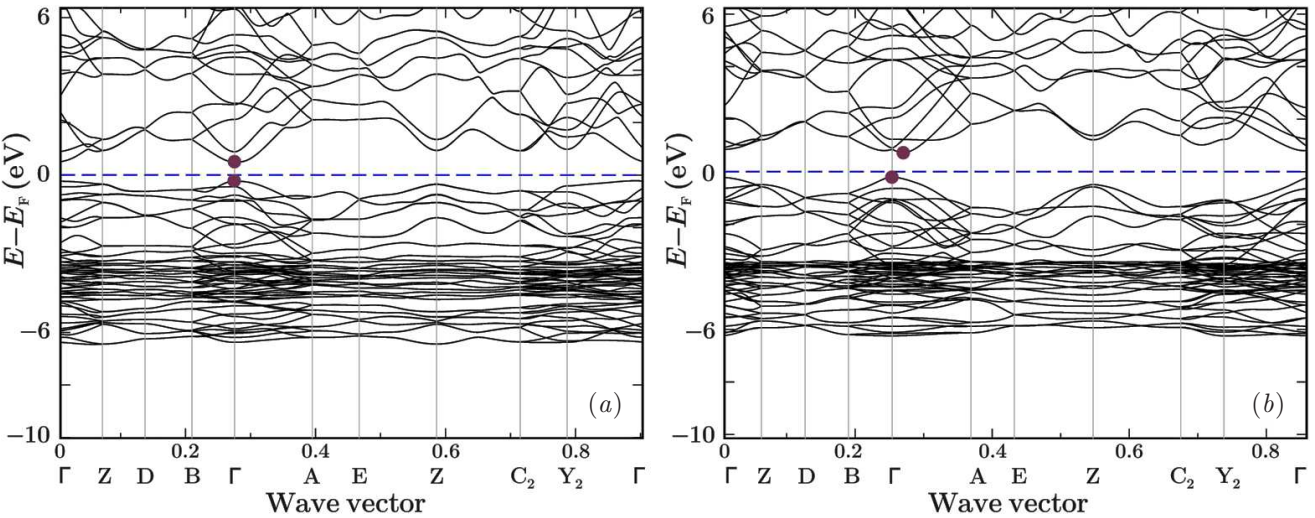


Рис. 5. Зонная структура нерелаксированного (а) и релаксированного (b) моноклинного (пространственная группа P_{21}/c) акантита α -Ag₂S

ственная группа $Im\bar{3}m$) фазы Ag₂S (см. рис. 6е) заметно отличается от плотностей состояний других низкотемпературных фаз Ag₂S. Валентная зона кубической (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) структуры Ag₂S расщеплена, а ширина запрещенной зоны составляет 1.54 эВ, т.е. примерно на 50% больше, чем E_g других предсказанных структур Ag₂S.
Найдем каналы структурных фазовых переходов беспорядок–порядок, связанные с образованием предсказанных моноклинного (пространственная группа P_{21}/c) нерелаксированного акантита α -Ag₂S и кубической (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) фа-

зы Ag₂S из ОЦК-аргента (пространственная группа $Im\bar{3}m$) β -Ag₂S. Согласно [4] векторы трансляции элементарной ячейки идеальной моноклинной (пространственная группа P_{21}/c) фазы α -Ag₂S в базисной решетке с ОЦК-структурой имеют вид

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_{P_{21}/c} &= (\mathbf{a}_{bcc} + \mathbf{b}_{bcc} - \mathbf{c}_{bcc})/2 = \\ &= \{1/2 \ 1/2 \ -1/2\}_{bcc}, \\ \mathbf{b}_{P_{21}/c} &= (\mathbf{a}_{bcc} - \mathbf{b}_{bcc}) = \{1 \ -1 \ 0\}_{bcc} \\ \text{и} \\ \mathbf{c}_{P_{21}/c} &= 2\mathbf{c}_{bcc} = \{0 \ 0 \ 2\}_{bcc}. \end{aligned}$$

Таблица 5. Предсказанные модельные моноклинная (пространственная группа $14-P2_1/c$) и триклинная (пространственная группа $1-P1$) структуры Ag_2S

Симметрия и пространственная группа	Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в модельных структурах		
			$x/a \equiv x/a$	$y/b \equiv y/b$	$z/c \equiv z/c$
1) Моноклинная (пространственная группа $14 - P2_1/c$)	Ag1	4(<i>e</i>)	0.52641	0.24248	0.47333
	Ag2	4(<i>e</i>)	0.02658	0.25188	0.47346
	S	4(<i>e</i>)	0.52441	0.39461	0.22983
2) Триклинная (пространственная группа $1 - P1$)	Ag1	1(<i>a</i>)	0.86160	0.11768	0.65392
	Ag2	1(<i>a</i>)	0.18251	0.45397	0.34767
	Ag3	1(<i>a</i>)	0.68702	0.45957	0.35685
	Ag4	1(<i>a</i>)	0.02431	0.56922	0.00840
	Ag5	1(<i>a</i>)	0.52371	0.56411	0.00802
	Ag6	1(<i>a</i>)	0.36410	0.10713	0.66484
	Ag7	1(<i>a</i>)	0.00327	0.00177	0.00153
	Ag8	1(<i>a</i>)	0.50720	0.00312	0.01042
	S1	1(<i>a</i>)	0.62789	0.41309	0.70515
	S2	1(<i>a</i>)	0.90766	0.15612	0.30911
	S3	1(<i>a</i>)	0.11466	0.85369	0.70273
	S4	1(<i>a</i>)	0.42086	0.71554	0.31158

1) Параметры нерелаксированной моноклинной элементарной ячейки (пространственная группа $P2_1/c$): $a = 0.590253$ нм, $b = 0.863974$ нм, $c = 0.836796$ нм, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 135.1413^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 0.301002437$ нм³, $Z = 4$.

2) Параметры триклинной элементарной ячейки (пространственная группа $P1$: $a = 0.593602$ нм, $b = 0.706832$ нм, $c = 0.781798$ нм, $\alpha = 116.4408^\circ$, $\beta = 110.9258^\circ$, $\gamma = 91.3246^\circ$, $V = 0.267753731$ нм³, $Z = 4$.

Базисные векторы $\mathbf{b}_i^*$ обратной решетки,

$$\mathbf{b}_1^* = \mathbf{a}_{P2_1/c}^*, \quad \mathbf{b}_2^* = \mathbf{b}_{P2_1/c}^*, \quad \mathbf{b}_3^* = \mathbf{c}_{P2_1/c}^*,$$

определяются через трансляционные векторы $\mathbf{a}_i$ ($\mathbf{a}_1 \equiv \mathbf{a}_{P2_1/c}^*$, $\mathbf{a}_2 \equiv \mathbf{b}_{P2_1/c}^*$, $\mathbf{a}_3 \equiv \mathbf{c}_{P2_1/c}^*$) элементарной ячейки по формуле

$$\mathbf{b}_t^* = 2\pi \frac{\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \tag{2}$$

где $i, j, k = 1, 2, 3$.

Согласно расчету векторы обратной решетки нерелаксированного моноклинного акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ равны

$$\mathbf{a}^* = \{1 \ 1 \ 0\}, \ \mathbf{b}^* = \{-1/2 \ -1/2 \ 0\}, \\ \mathbf{c}^* = \{1/4 \ 1/4 \ 1/2\}$$

в единицах $2\pi/a$. Первая зона Бриллюэна базисной объемно-центрированной кубической решетки имеет форму ромбодекаэдра. Комбинирование и

трансляция найденных векторов обратной решетки показали, что в первой зоне Бриллюэна базисной объемно-центрированной кубической неметаллической подрешетки аргентита находятся шесть неэквивалентных сверхструктурных векторов. Два из них — сверхструктурные волновые векторы

$$\mathbf{k}_9^{(1)} = \mathbf{b}_3/2, \quad \mathbf{k}_9^{(2)} = (\mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_1)/2,$$

которые принадлежит шестилучевой лифшицевской звезде $\{\mathbf{k}_9\}$ с элементами — представителями симметрии h_1, h_2, h_5, h_6, h_9 и h_{11} . Четырьмя другими сверхструктурными векторами являются сверхструктурные волновые векторы

$$\mathbf{k}_4^{(1)} = \mu \mathbf{b}_3 = (1/4 \ 1/4 \ 0), \\ \mathbf{k}_4^{(2)} = \mu(\mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_1) = (1/4 \ -1/4 \ 0)$$

и противоположные волновые векторы

$$k_4^{(7)} = -\mathbf{k}_4^{(1)}, \quad k_4^{(8)} = -\mathbf{k}_4^{(2)}.$$

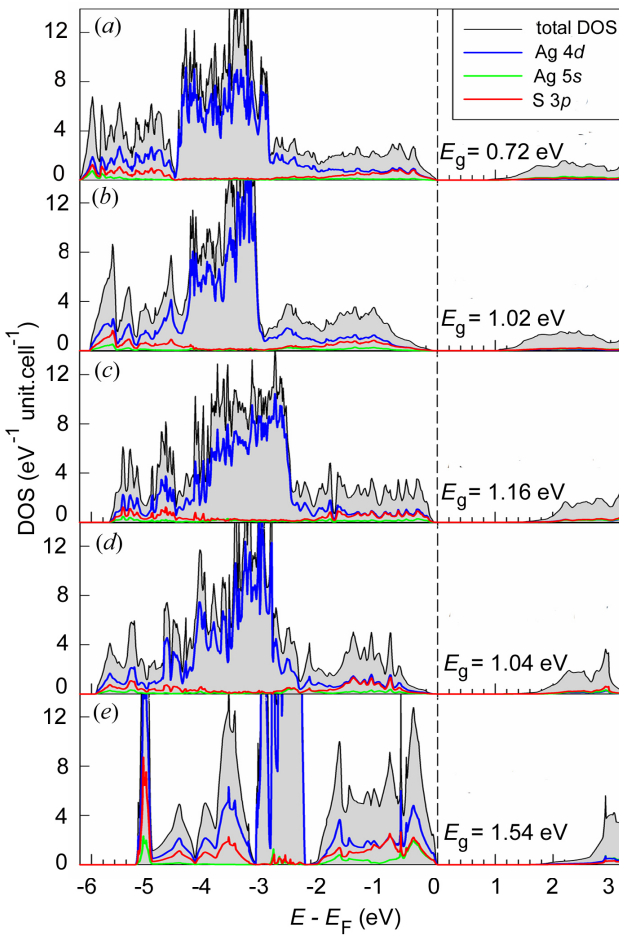


Рис. 6. Полная и парциальные Ag 4d-, Ag 5s- и S 3p-плотности состояний модельных структур сульфида серебра. Нерелаксированный (a) и релаксированный (b) моноклинный (пространственная группа $P2_1/c$) акантит α -Ag₂S; c — предсказанная триклинная (пространственная группа $P1$) структура Ag₂S, d — предсказанная орторомбическая (пространственная группа $Cmce$) структура Ag₂S, e — релаксированная кубическая (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) структура Ag₂

Эти векторы являются лучами 12-лучевой нелифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_4\}$ с текущим параметром $\mu_4 = 1/4$ и элементами симметрии $h_1, h_2, h_5, h_6, h_9, h_{11}, h_{25}, h_{26}, h_{29}, h_{30}, h_{33}$ и h_{35} . Здесь и далее нумерация и описание звезд $\{\mathbf{k}_s\}$ волновых векторов обратной решетки ОЦК-структуры и их лучей даны в соответствии с [29],

$$\mathbf{b}_1 = (0 \ 1 \ 1), \quad \mathbf{b}_2 = (1 \ 0 \ 1), \quad \mathbf{b}_3 = (1 \ 1 \ 0)$$

— структурные векторы обратной решетки базисной ОЦК-решетки в единицах $2\pi/a$; поворотные элементы симметрии h_i кубической группы в матричном виде описаны в [24]. Эти шесть сверхструктурных векторов входят в канал фазового перехода, свя-

занный с образованием обсуждаемой моноклинной (пространственная группа $P2_1/c$) сверхструктуры α -Ag₂S (рис. 7a).

Векторы трансляции примитивной кубической (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) ячейки фазы Ag₂S в базисной решетке с ОЦК-структурой имеют вид

$$\mathbf{a}_{Pn-3m} = (1/2 \ 1 \ 0), \quad \mathbf{b}_{Pn-3m} = (-1/2 \ 1 \ 0), \\ \mathbf{c}_{Pn-3m} = (1/2 \ 0 \ 1).$$

Согласно расчету по формуле (2), базисные векторы $\mathbf{b}_i^*$ обратной решетки кубической фазы Ag₂S,

$$\mathbf{b}_1^* = \mathbf{a}_{Pn-3m}, \quad \mathbf{b}_2^* = \mathbf{b}_{Pn-3m}, \quad \mathbf{b}_3^* = \mathbf{c}_{Pn-3m},$$

найденные через трансляционные векторы примитивной кубической ячейки, равны

$$\mathbf{a}^* = \{1 \ 1/2 \ -1/2\}, \quad \mathbf{b}^* = \{1 \ -1/2 \ -1/2\}, \\ \mathbf{c}^* = \{0 \ 0 \ 1\}$$

в единицах $2\pi/a$. Комбинируя и транслируя эти векторы, получаем, что в первой зоне Бриллюэна базисной объемно-центрированной кубической неметаллической подрешетки находятся три неэквивалентных сверхструктурных вектора:

$$\mathbf{k}_{12}^{(1)} = \mathbf{c}^* = (0 \ 0 \ 1), \quad \mathbf{k}_{12}^{(2)} = \mathbf{a}^* - \mathbf{b}^* = (0 \ 1 \ 0), \\ \mathbf{k}_{12}^{(5)} = -\mathbf{b}^* + \mathbf{k}_{12}^{(3)} = (0 \ 1/2 \ 1/2).$$

Два сверхструктурных вектора принадлежат 3-лучевой лифшицевской звезде $\mathbf{k}_{12}$ с элементами — представителями симметрии h_1, h_5 и h_9 и один вектор принадлежит 6-лучевой лифшицевской звезде $\mathbf{k}_9$ с элементами — представителями симметрии h_1, h_2, h_5, h_6, h_9 и h_{11} . Эти три сверхструктурных вектора входят в канал фазового перехода, связанный с образованием кубической (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) сверхструктуры Ag₂S (рис. 7b).

Таким образом, удалось найти каналы переходов беспорядок-порядок, связанные с образованием предсказанных моноклинного (пространственная группа $P2_1/c$) нерелаксированного акантита α -Ag₂S и кубической (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) фазы Ag₂S из объемно-центрированного (пространственная группа $Im\bar{3}m$) аргентита β -Ag₂S.

Постоянные упругой жесткости c_{ij} предсказанных модельных фаз сульфида серебра Ag₂S рассчитывались в программном пакете VASP. Постоянные упругой податливости s_{ij} определялись вычислением матриц (**S**) констант упругой податливости, которые обратны матрицам (**C**), т. е. (**S**) = (**C**)⁻¹. Мы на-

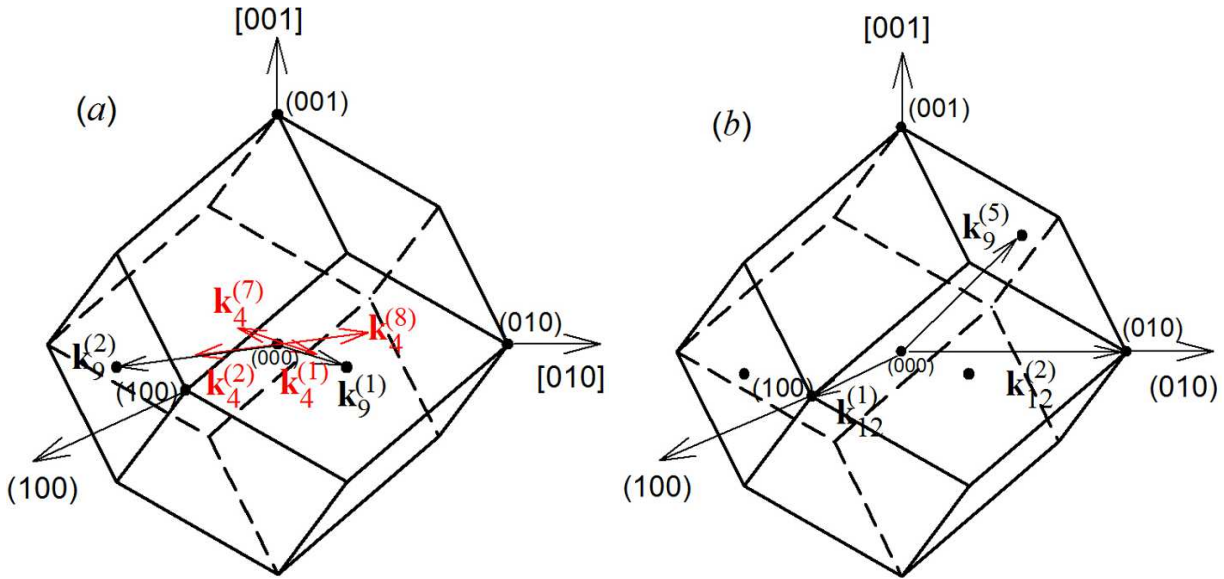


Рис. 7. Сверхструктурные векторы обратной решетки нерелаксированного моноклинного (пространственная группа $P2_1/c$) акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ (a) и предсказанной кубической (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) фазы Ag_2S (b), входящие в соответствующие каналы фазовых переходов беспорядок–порядок, и их положение в первой зоне Бриллюэна ОЦК-решетки неупорядоченного аргента $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$

шли матрицы (S) предсказанных структур Ag_2S вычислением обратных матриц с использованием программы [30] для расчета обратных матриц.

Рассчитанные упругие константы c_{ij} использовались для оценки механической стабильности предсказанных модельных фаз Ag_2S с помощью критериев Борна [31] и необходимых и достаточных условий упругой устойчивости разных кристаллических систем, описанных в работе [21].

Необходимым, но не достаточным условием механической стабильности кристалла любой симметрии является положительность всех диагональных элементов матрицы констант упругой жесткости, т. е. $c_{ii} > 0$, $i = 1-6$.

Критерии устойчивости кубических кристаллов имеют вид [21, 31]

$$c_{ii} > 0, \quad c_{11} > c_{12}, \quad c_{44} > 0, \quad c_{11} + 2c_{12} > 0.$$

Эти критерии выполняются для кубических (пространственная группа $Fd\bar{3}m$ и $Pn\bar{3}m$) модельных фаз Ag_2S , поэтому они являются механически стабильными. Однако положительная энтальпия образования кубической фазы с пространственной группой $Fd\bar{3}m$ исключает существование такой фазы.

Условия механической стабильности тетрагональных и тригональных кристаллов имеют вид [21]

$$c_{11} > |c_{12}|, \quad c_{44} > 0, \quad c_{66} > 0, \\ (c_{11} + c_{12})c_{33} > 2c_{13}^2$$

и

$$c_{11} > |c_{12}|, \quad c_{44} > 0, \quad (c_{11} + c_{12})c_{33} > 2c_{13}^2, \\ (c_{11} - c_{12})c_{44} > 2c_{14}^2 + 2c_{15}^2.$$

Константы упругой жесткости рассмотренных модельных тетрагональных (пространственная группа $P4/mmm$ и $P\bar{4}c2$) и тригональных (пространственная группа $R\bar{3}$ и $R\bar{3}m$) фаз Ag_2S не удовлетворяют этим условиям, поэтому предсказываемые тетрагональные и тригональные фазы Ag_2S механически нестабильны.

Необходимые и достаточные условия механической стабильности [21] выполняются для орторомбических (пространственные группы $Cmcm$ и $Cmce$) модельных фаз Ag_2S , поэтому данные фазы являются механически устойчивыми. Для нерелаксированного и релаксированного моноклинного (пространственная группа $P2_1/c$) акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ константы упругой жесткости

$$c_{ii} > 0, \quad c_{22} + c_{33} > 2c_{23},$$

$$c_{11} + c_{22} + c_{33} > 2(c_{12} + c_{13} + c_{23}), \quad c_{33}c_{55} > c_{35}^2$$

и

$$c_{44}c_{66} > c_{46}^2$$

удовлетворяют необходимым и достаточным условиям механической устойчивости, поэтому указанные моноклинные (пространственная группа $P2_1/c$) фазы Ag_2S механически стабильны. Для триклинной (пространственная группа $P1$) модельной фазы Ag_2S константы упругой жесткости $c_{ii} > 0$. С

учетом этого можно считать, что триклинная (пространственная группа $P1$) модельная фаза Ag_2S удовлетворяет условиям механической устойчивости и является механически устойчивой.

Таким образом, среди рассмотренных низкотемпературных модельных фаз сульфида серебра механической стабильностью обладают только кубическая (пространственная группа $Pn\bar{3}m$), орторомбические (пространственная группа $Cmcm$ и $Cmce$), моноклинные (пространственная группа $P2_1/c$) и триклинная (пространственная группа $P1$) структуры Ag_2S .

Рассчитанные константы упругой жесткости предсказанной кубической (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) структуры Ag_2S равны

$$c_{11} = 46.2, \quad c_{12} = 43.2, \quad c_{44} = 1.2 \text{ Па}.$$

Кубические кристаллы обладают анизотропией упругих свойств [32]. Согласно [32] зависимости модулей упругости от кристаллографического направления можно представить через тригонометрические функции направляющих углов θ . Другой вариант представления зависимостей модуля Юнга E_{hkl} , постоянной Пуассона μ_{hkl} и модуля сдвига G_{hkl} кубических кристаллов от кристаллографического направления $[hkl]$ реализован в работе [33]. Наличие угловых зависимостей модулей упругости или зависимостей модулей от кристаллографического направления $[hkl]$ свидетельствует об анизотропии упругих свойств кубических кристаллов.

Упругая матрица кубических кристаллов включает всего три независимые положительные константы упругой жесткости c_{11} , c_{12} и c_{44} . Согласно [33] модули упругости Юнга E и сдвига G и постоянная Пуассона μ кубических кристаллов имеют вид

$$E_{hkl} = \frac{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})c_{44}}{(c_{11} + c_{12})c_{44} - (2c_{44} - c_{11} + c_{12})(c_{11} + 2c_{12})\Gamma}, \quad (3)$$

$$G_{hkl} = \frac{2(c_{11} - c_{12})c_{44}}{4c_{44} - 6(2c_{44} - c_{11} + c_{12})\Gamma}, \quad (4)$$

$$\mu_{hkl} = \frac{1}{2} - \frac{E_{hkl}}{2(c_{11} + 2c_{12})}. \quad (5)$$

В формулах (3)–(5) величина Γ представляет собой фактор анизотропии кубических кристаллов,

$$\Gamma = \frac{h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2}.$$

Модуль всестороннего сжатия B кубических кристаллов не зависит от направления $[hkl]$ [32] и равен

$$B = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3}. \quad (6)$$

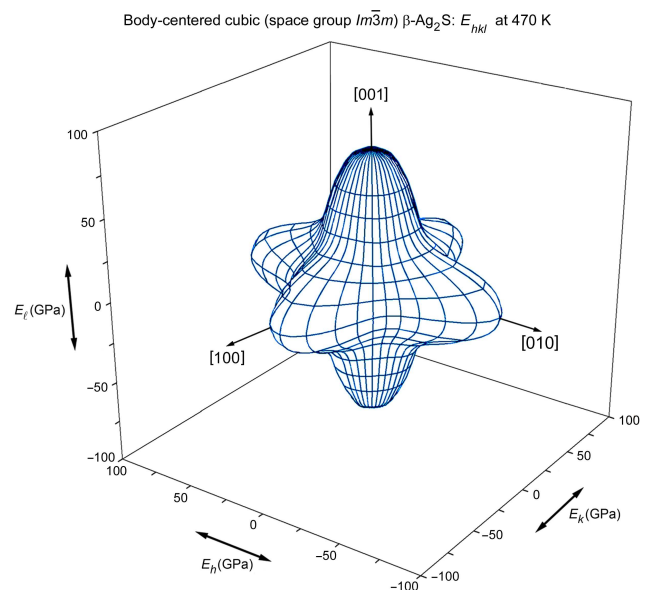


Рис. 8. Пространственное распределение модуля упругости E_{hkl} объемно-центрированного кубического (пространственная группа $Im\bar{3}m$) аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ при температуре 470 К

Рассчитанные константы упругой жесткости высокотемпературного сульфида серебра — объемно-центрированного кубического (пространственная группа $Im\bar{3}m$) аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ при $T = 470 \text{ К}$ равны

$$c_{11} = 89.6, \quad c_{12} = 4.0, \quad c_{44} = 17.2 \text{ ГПа}.$$

Как уже было отмечено, аргентит $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ является высокотемпературной фазой сульфида серебра, относительно которой предсказанные низкотемпературные структуры Ag_2S являются упорядоченными фазами. Рассчитанное пространственное трехмерное распределение модуля упругости E_{hkl} ОЦК-аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ при температуре 470 К показано на рис. 8.

Максимальная величина модуля упругости E_{hkl} аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ при $T = 470 \text{ К}$ в направлениях $[100]$, $[010]$ и $[001]$ и обратных направлениях равна 83.3 ГПа, минимальную величину 40.14 ГПа модуль упругости E_{hkl} аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ имеет в направлениях $[\pm 0.7071 \pm 0.7071 \pm 0.7071]$.

Пространственные трехмерные распределения модуля Юнга E_{hkl} и модуля всестороннего

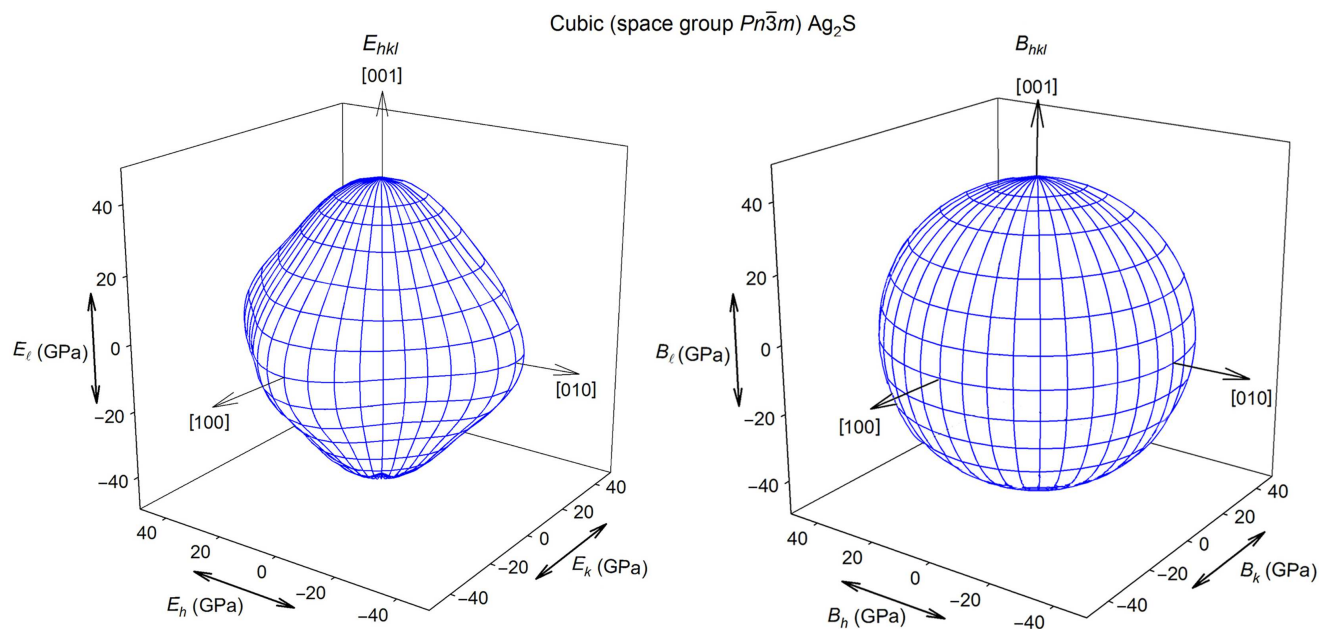


Рис. 9. Пространственные распределения модуля Юнга E_{hkl} (a) и модуля всестороннего сжатия B (b) предсказанного кубического (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) сульфида серебра Ag_2S

сжатия B_{hkl} кубического (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) сульфида серебра Ag_2S показаны на рис. 9. Наибольший модуль Юнга $E_{max} = 44.5$ ГПа наблюдается для внешней деформации, приложенной вдоль одного из кристаллографических направлений $[001]$, $[010]$ или $[100]$. Наименьшая величина $E_{min} = 35.7$ ГПа наблюдается в восьми эквивалентных направлениях $[\pm 1 \pm 1 \pm 1]$ в точках с координатами $h = k = l = \pm 0.7071$. Модуль всестороннего сжатия B_{hkl} одинаков во всех направлениях $[hkl]$ и имеет сферическую форму, рассчитанная величина модуля B_{hkl} кубического (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) сульфида серебра Ag_2S составляет 44.2 ГПа.

Для оценки анизотропии кубических кристаллов используется критерий анизотропии Зенера [34]

$$A_{an} = \frac{2c_{44}}{c_{11} - c_{12}}.$$

Критерий Зенера $A_{an} = 1$ соответствуют идеально изотропным кубическим кристаллам. Для аргента β - Ag_2S критерий Зенера $A_{an} = 0.4$, что указывает на значительную анизотропию упругих свойств аргента. Для обсуждаемого кубического (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) сульфида серебра Ag_2S критерий $A_{an} = 0.8$, что свидетельствует о небольшой анизотропии упругих свойств предсказанного кубического (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) сульфида серебра, особенно в сравнении с аргентом.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью эволюционного алгоритма USPEX выполнен поиск модельных низкотемпературных фаз сульфида серебра. Рассмотрена возможность образования фаз Ag_2S , имеющих кубическую, тетрагональную, орторомбическую, тригональную, моноклинную и триклинную симметрии. Расчет энтальпии образования показал, что энергетически наиболее благоприятно образование низкосимметричных фаз Ag_2S . Определена механическая устойчивость всех предсказанных фаз Ag_2S . Показано, что кубическая (пространственная группа $Pn\bar{3}m$), орторомбические (пространственные группы $Cmcm$ и $Cmce$) и моноклинные (пространственные группы $P2_1$ и $P2_1/c$) предсказанные фазы Ag_2S являются механически стабильными. Установлено, что в зонной структуре всех рассмотренных низкотемпературных модельных фаз сульфида серебра имеется запрещенная зона, свидетельствующая об их полупроводниковых свойствах. Найдены каналы переходов беспорядок–порядок, связанные с образованием из неупорядоченного аргента низкотемпературного нерелаксированного моноклинного (пространственная группа $P2_1/c$) акантита α - Ag_2S и кубического (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) сульфида серебра Ag_2S . Определены пространственные распределения модуля Юнга E_{hkl} и модуля всестороннего сжатия B_{hkl} кубического (пространствен-

ная группа $Pn\bar{3}m$) сульфида серебра Ag_2S , установлена слабая анизотропии упругих свойств предсказанного кубического сульфида серебра.

Финансирование. Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект №19-79-10101-П) в Институте химии твердого тела УрО РАН. Вычисления были выполнены на суперкомпьютере Ural в Институте математики и механики УрО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. C. Sharma and Y. A. Chang, Bull. Alloy Phase Diagrams **7**, 263 (1986).
2. W. T. Thompson and S. N. Flengas, Can. J. Chem. **49**, 1550 (1971).
3. S. I. Sadovnikov, A. I. Gusev, and A. A. Rempel, Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 12466 (2015).
4. R. Sadanaga and S. Sueno, Mineralog. J. Japan. **5**, 124 (1967).
5. S. I. Sadovnikov and A. I. Gusev, J. Mater. Chem. A **5**, 17676 (2017).
6. S. I. Sadovnikov, A. I. Gusev, and A. A. Rempel, Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 20495 (2015).
7. O. Alekperov, Z. Jahangirli, and R. Paucar, Phys. Stat. Sol. (b) **253**, 1 (2016).
8. S. Kashida, N. Watanabe, T. Hasegawa, H. Iida, M. Mori, and S. Savrasov, Sol. State Ionics **158**, 167 (2003).
9. S. F. Etris, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Metals and Alloys*, Wiley, New York (2001), vol. 4, p.761.
10. Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography. Manual. Version 9.4.4, <http://uspeX-team.org>
11. A. R. Oganov and C. W. Glass, J. Chem. Phys. **124**, paper 244704 (2006).
12. A. R. Oganov, A. O. Lyakhov, and M. Valle, Accounts Chem. Res. **44**, 227 (2011).
13. A. O. Lyakhov, A. R. Oganov, H. T. Stokes, and Q. Zhu, Comp. Phys. Comm. **184**, 1172 (2013).
14. W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
15. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
16. G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
17. G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. **6**, 15 (1996).
18. Vienna Ab-initio Simulation Package. VASP the GUIDE. April 20 (2016), <http://cms.mpi.univie.ac.at/VASP/>
19. P. E. Blüchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B **49**, 16223 (1994).
20. Y. Hinuma, G. Pizzi, Y. Kumagai, F. Oba, and I. Tanaka, Comp. Mater. Sci. **128**, 140 (2017).
21. F. Mouhat and F.-X. Coudert, Phys. Rev. B **90**, 224104 (2014).
22. K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. **44**, 1272 (2011).
23. S. I. Sadovnikov, A. I. Gusev, and A. A. Rempel, Superlat. Microstr. **83**, 35 (2015).
24. A. I. Gusev, A. A. Rempel, and A. J. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds. Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*, Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–New York (2001).
25. O. V. Kovalev, *Irreducible Representations of the Space Groups*, Gordon and Breach, New York (1965).
26. A. I. Kryukov, O. L. Stroyuk, N. N. Zin'chuk, A. V. Korzhak, and S. Ya. Kuchmii, J. Mol. Catal. A **221**, 209 (2004).
27. S. I. Sadovnikov, Yu. V. Kuznetsova, and A. A. Rempel, Nanostr. Nano-Object. **7**, 81 (2016).
28. Q. Liu, Y. Pu, Zh. Zhao, J. Wang, and D. Wang, Transact. Tianjin Univ. **26**, 273 (2020).
29. О. В. Ковалев, *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп*, Наука, Москва (1986).
30. <https://matrix.reshish.ru>
31. M. Born, Math. Proc. Camb. Phil. Soc. **36**, 160 (1940).
32. R. E. Newnham *Properties of Materials. Anisotropy, Symmetry, Structure*, Oxford Univ. Press, New York (2005).
33. T. Gnäupel-Herold, P. C. Brand, and H. J. Prask, J. Appl. Crystallogr. **31**, 929 (1998).
34. C. Zener *Elasticity and Anelasticity of Metals*, University of Chicago, Chicago (1948).