

# ПЕРЕХОД АРГЕНТИТ–АКАНТИТ В СУЛЬФИДЕ СЕРЕБРА КАК ДВУХПОДРЕШЕТОЧНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ

А. И. Гусев\*, С. И. Садовников

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

Поступила в редакцию 24 мая 2019 г.,  
после переработки 30 июля 2019 г.  
Принята к публикации 15 августа 2019 г.

Предложена модель фазового превращения кубический аргентит–моноклинный акантит в сульфиде серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$  ( $\text{AgS}_{0.5}$ ) как упорядочения в двух подрешетках аргентита. Определен канал перехода беспорядок–порядок, включающий четыре неэквивалентных сверхструктурных вектора звезд  $\{\mathbf{k}_9\}$  и  $\{\mathbf{k}_4\}$ . Для моноклинного акантита  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  рассчитаны функция распределения атомов серебра, занимавших в аргентите позиции типа  $(b)$ , и функция распределения атомов серы. Упорядочение в обеих подрешетках усложнено статическими атомными смещениями. Смещения атомов  $S$  искажают объемно-центрированную кубическую неметаллическую подрешетку аргентита, формируя моноклинную решетку, в которой атомы серебра находятся на достаточно больших расстояниях друг от друга и занимают свои кристаллографические позиции с вероятностью, равной единице. Найдена область допустимых значений параметров дальнего порядка  $\eta_9$  и  $\eta_4$  для модельной моноклинной упорядоченной фазы  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ .

DOI: 10.1134/S0044451019120113

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В системе  $\text{Ag-S}$  в соответствии с равновесной фазовой диаграммой [1–3] существует единственное соединение — сульфид серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$ , который в зависимости от температуры образует три фазы. Низкотемпературная моноклинная (пр. гр.  $P2_1/c$ ) фаза — акантит  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  — является полупроводником и существует при температуре ниже примерно 450 К, объемноцентрированная кубическая (ОЦК) (пр. гр.  $Im\bar{3}m$ ) фаза — суперионный аргентит  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  — существует в температурной области 452–859 К. Третья фаза — высокотемпературный гранецентрированный кубический (ГЦК) сульфид  $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$  — стабильна примерно от 860 К до температуры плавления.

Стехиометрия моноклинной фазы  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  зависит от размера частиц: крупнокристаллический (bulk) акантит  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  является стехиометрическим [4], а в нанокристаллическом акантите с размером частиц менее 50–60 нм наблюдается нестехиометрия в подрешетке серебра, и он имеет сос-

тав  $\alpha\text{-Ag}_{1.93-1.97}\text{S}$  [5]. Кубические фазы  $\beta\text{-Ag}_{2\pm\delta}\text{S}$  и  $\gamma\text{-Ag}_{2\pm\delta}\text{S}$  с  $\delta \approx 0.002$  являются нестехиометрическими, и в них может наблюдаться как небольшой дефицит, так и небольшой избыток серебра. Области гомогенности кубических аллотропных форм сульфида серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$  определены в работах [6, 7].

При охлаждении ОЦК-аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  ниже температуры 450 К происходит фазовый переход с образованием моноклинного акантита  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  [3, 8–11].

Моноклинная элементарная ячейка акантита  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  принадлежит к пространственной группе № 14 —  $P2_1/c$  ( $P12_1/c1$ ) — и содержит четыре формульные единицы  $\text{Ag}_2\text{S}$  [9].

Элементарная ячейка аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  имеет кубическую (пр. гр. № 229 —  $Im\bar{3}m$  ( $I4/m\bar{3}2/m$ ) ( $O_h^9$ )) структуру и включает две формульные единицы  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Два атома серы  $S$  занимают кристаллографические позиции  $2(a)$  и образуют ОЦК-подрешетку. По высокотемпературным рентгеновским данным [12, 13], в аргентите  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  четыре атома  $\text{Ag}$  статистически распределены по 54 позициям  $6(b)$  и  $48(j)$  с вероятностями заполнения соответственно около 0.097 и 0.0715.

В литературе для различных моделей суперионных проводников неоднократно обсуждался или

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

упоминался беспорядок в металлической подрешетке подобных соединений. В частности, беспорядок в металлической подрешетке халькогенидов AgI, Ag<sub>2</sub>Te, Ag<sub>2</sub>S, CuI, Cu<sub>2</sub>S, Cu<sub>2</sub>Se был рассмотрен в обзоре [14]. На основе температурных зависимостей проводимости было показано, что проводимость халькогенидов при переходе из суперионного в полупроводниковое или непроводящее состояние меняется скачком, что характерно для фазовых переходов первого рода. Общим условием суперионной проводимости халькогенидов является то, что число узлов металлической подрешетки больше числа ионов, занимающих эти узлы. В модели [15, 16], предложенной для суперионного AgI на основе структуры этого соединения, два атома (иона) серебра перемещаются по 42 узлам металлической подрешетки как ионная жидкость. С учетом распределения металлических атомов переход из непроводящей или полупроводниковой фазы в суперионную фазу предлагалось рассматривать как переход порядок–беспорядок в металлической подрешетке. Применительно к сульфиду, селениду и теллуриду серебра Ag<sub>2</sub>S, Ag<sub>2</sub>Se и Ag<sub>2</sub>Te представление о беспорядочном размещении ионов серебра в решетке этих соединений было использовано для объяснения избыточной теплоемкости [17]. В работе [18], посвященной расчету и экспериментальному определению спектров комбинационного рассеяния (рамановских спектров) сульфида серебра, отмечено, что динамический структурный беспорядок, наблюдаемый в суперионных кристаллах, не позволяет использовать для их анализа теоретические методы, основанные на трансляционной симметрии, хотя превращение моноклинного сульфида серебра  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S в суперионный ОЦК-аргентит  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S связано с разупорядочением в металлической подрешетке. Расчеты *ab initio* для объяснения суперионной проводимости в ОЦК-решетках AgI, Ag<sub>2</sub>S и Ag<sub>2</sub>Se провели авторы работы [19]. Понимание механизма превращения акантита в аргентит важно для объяснения свойств гетероструктуры Ag<sub>2</sub>S/Ag [20–22].

Таким образом, в литературе превращение аргентита в акантит упоминается и качественно рассматривается как переход от беспорядочного распределения атомов серебра в аргентите к упорядоченному распределению тех же атомов Ag в акантите без учета возможных превращений в подрешетке атомов серы. Никакого количественного описания этого превращения с точки зрения симметрии предложено не было.

Однако превращение аргентит–акантит сопровождается искажением ОЦК-подрешетки атомов S

до моноклинной подрешетки и заметными смещениями атомов серы и серебра. По-видимому, именно из-за больших атомных смещений превращение ОЦК-аргентита в низкотемпературный моноклинный акантит никогда не рассматривалось как упорядочение в двух подрешетках — в неметаллической подрешетке, образованной атомами серы, и в металлической подрешетке атомов серебра.

Согласно [9], структура акантита  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S является результатом искажения ОЦК-подрешетки атомов серы S в структуре аргентита  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S. Действительно, оси элементарной ячейки моноклинного (пр. гр.  $P2_1/c$ ) акантита  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S, предложенной в работе [9], являются комбинациями осей  $\mathbf{a}_{bcc}$ ,  $\mathbf{b}_{bcc}$  и  $\mathbf{c}_{bcc}$  элементарной ячейки ОЦК-аргентита:

$$\mathbf{a}_{P2_1/c} = (\mathbf{a}_{bcc} + \mathbf{b}_{bcc} - \mathbf{c}_{bcc})/2,$$

$$\mathbf{b}_{P2_1/c} = (\mathbf{a}_{bcc} - \mathbf{b}_{bcc}),$$

$$\mathbf{c}_{P2_1/c} = 2\mathbf{c}_{bcc}.$$

В данной работе превращение аргентит–акантит рассмотрено как переход беспорядок–порядок в двух подрешетках сульфида серебра с количественным симметричным описанием этого перехода. Модельный анализ упорядочения в неметаллической подрешетке моноклинного сульфида серебра был кратко рассмотрен в работе [23].

## 2. СИММЕТРИЙНЫЙ АНАЛИЗ УПОРЯДОЧЕНИЯ

Для описания структуры упорядоченных фаз используется функция распределения  $n(\mathbf{r})$ , которая является вероятностью обнаружения атома данного сорта на узле  $\mathbf{r} = (x_I, y_I, z_I)$  упорядочивающейся решетки Изинга. В обсуждаемом ОЦК-аргентите в качестве одной из решеток Изинга, в которой происходит упорядочение, предлагается рассматривать неметаллическую ОЦК-подрешетку, в качестве второй — металлическую подрешетку. Отклонение вероятности  $n(\mathbf{r})$  от ее значения при неупорядоченном распределении можно представить суперпозицией нескольких плоских концентрационных волн [24]. Волновыми векторами этих волн являются сверхструктурные векторы, образующие канал перехода беспорядок–порядок [25–27]. В методе статических концентрационных волн [24] функция распределения  $n(\mathbf{r})$  имеет вид

$$\begin{aligned}
 n(\mathbf{r}) &= y + \frac{1}{2} \sum_s \sum_{j \in s} \eta_s \gamma_s \left[ \exp(i\varphi_s^{(j)}) \exp(i\mathbf{k}_s^{(j)} \cdot \mathbf{r}) + \right. \\
 &\quad \left. + \exp(-i\varphi_s^{(j)}) \exp(-i\mathbf{k}_s^{(j)} \cdot \mathbf{r}) \right] \equiv \\
 &\equiv y + \frac{1}{2} \sum_s \eta_s \sum_{j \in s} \left[ \gamma(\mathbf{k}_s^{(j)}) \exp(i\mathbf{k}_s^{(j)} \cdot \mathbf{r}) + \right. \\
 &\quad \left. + \gamma^*(\mathbf{k}_s^{(j)}) \exp(-i\mathbf{k}_s^{(j)} \cdot \mathbf{r}) \right] \equiv \\
 &\equiv y + \frac{1}{2} \sum_s \eta_s \gamma_s \sum_{j \in s} \left[ a_s^{(j)} \cos(\mathbf{k}_s^{(j)} \cdot \mathbf{r}) + \right. \\
 &\quad \left. + b_s^{(j)} \sin(\mathbf{k}_s^{(j)} \cdot \mathbf{r}) \right], \quad (1)
 \end{aligned}$$

где  $y$  — относительная концентрация атомов данного сорта в упорядочивающейся подрешетке; величина

$$\begin{aligned}
 &\frac{1}{2} \eta_s \gamma_s \left[ \exp(i\varphi_s^{(j)}) \exp(i\mathbf{k}_s^{(j)} \cdot \mathbf{r}) + \right. \\
 &\quad \left. + \exp(-i\varphi_s^{(j)}) \exp(-i\mathbf{k}_s^{(j)} \cdot \mathbf{r}) \right] \equiv \Delta(\mathbf{k}_s^{(j)}, \mathbf{r})
 \end{aligned}$$

— стоячая плоская статическая концентрационная волна, порождаемая сверхструктурным вектором  $\mathbf{k}_s^{(j)}$  звезды  $\{\mathbf{k}_s\}$ ;  $\eta_s$  — параметр дальнего порядка, соответствующий звезде  $\{\mathbf{k}_s\}$ ;  $\eta_s \gamma_s$  и  $\varphi_s^{(j)}$  — соответственно амплитуда и фазовый сдвиг концентрационной волны. Поскольку функция распределения является вероятностью обнаружения атома в данном узле, легко понять, что второе слагаемое в функции распределения (1) есть модулирующая часть этой вероятности. Коэффициенты  $\gamma_s$  и  $\gamma(\mathbf{k}_s^{(j)}) = \gamma_s \exp(i\varphi_s^{(j)})$  учитывают симметрию кристалла и выбираются так, чтобы полностью упорядоченному кристаллу стехиометрического состава соответствовали параметры дальнего порядка, равные единице. На узлах  $\mathbf{r}$ , расположенных в кристаллографически эквивалентных позициях, функция распределения  $n(\mathbf{r})$  при равенстве параметров дальнего порядка  $\eta_s$  принимает одно и то же значение. Суммирование в (1) ведется только по неэквивалентным сверхструктурным векторам первой зоны Бриллюэна.

### 2.1. Канал перехода

Для проведения симметричного анализа и расчета функции распределения атомов серы в моноклинной упорядоченной фазе нужно перейти к обратной решетке этой фазы и найти канал структурного фазового перехода беспорядок–порядок. Согласно [3,9], векторы трансляции элементарной ячейки идеальной моноклинной (пр. гр.  $P2_1/c$ ) фазы  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  в базисной решетке с ОЦК-структурой имеют вид

$$\mathbf{a}_{P2_1/c} = (\mathbf{a}_{bcc} + \mathbf{b}_{bcc} - \mathbf{c}_{bcc})/2 = \left\{ \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\}_{bcc},$$

$$\mathbf{b}_{P2_1/c} = (\mathbf{a}_{bcc} - \mathbf{b}_{bcc}) = \{1\bar{1}0\}_{bcc},$$

$$\mathbf{c}_{P2_1/c} = 2\mathbf{c}_{bcc} = \{002\}_{bcc}.$$

Базисные векторы  $\mathbf{b}_i^*$  ( $\mathbf{b}_1^* \equiv \mathbf{a}_{P2_1/c}^*$ ,  $\mathbf{b}_2^* \equiv \mathbf{b}_{P2_1/c}^*$ ,  $\mathbf{b}_3^* \equiv \mathbf{c}_{P2_1/c}^*$ ) обратной решетки 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 обычной формуле

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

где  $i, j, k = 1, 2, 3$ . Расчет показал, что векторы обратной решетки моноклинного акантита  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  равны

$$\mathbf{a}^* = \{110\}, \quad \mathbf{b}^* = \left\{ \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right\}, \quad \mathbf{c}^* = \left\{ \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2} \right\}$$

в единицах  $2\pi/a$ . Комбинирование и трансляция этих векторов показали, что в первой зоне Бриллюэна базисной неметаллической ОЦК-подрешетки, имеющей форму ромбодекаэдра, находятся четыре неэквивалентных сверхструктурных вектора. Два сверхструктурных вектора

$$\mathbf{k}_9^{(1)} = \frac{\mathbf{b}_3}{2} = \left( \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right), \quad \mathbf{k}_9^{(2)} = (\mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_1)/2 = \left( \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right)$$

принадлежат 6-лучевой лифшицевской звезде  $\{\mathbf{k}_9\}$  с элементами-представителями симметрии  $h_1, h_2, h_5, h_6, h_9$  и  $h_{11}$ , и два вектора

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

принадлежат 12-лучевой нелифшицевской звезде  $\{\mathbf{k}_4\}$  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 и их лучей  $\mathbf{k}_s^{(j)}$  даны в соответствии с работой [28];

$$\mathbf{b}_1 = (011), \quad \mathbf{b}_2 = (101), \quad \mathbf{b}_3 = (110)$$

— структурные векторы обратной решетки базисной ОЦК-решетки в единицах  $2\pi/a$ ; поворотные элементы симметрии  $h_i$  кубической группы в матричном виде описаны в работах [25–27, 29]). Эти четыре сверхструктурных вектора входят в канал фазового перехода, связанный с образованием обсуждаемой моноклинной (пр. гр.  $P2_1/c$ ) сверхструктуры  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  (рис. 1).

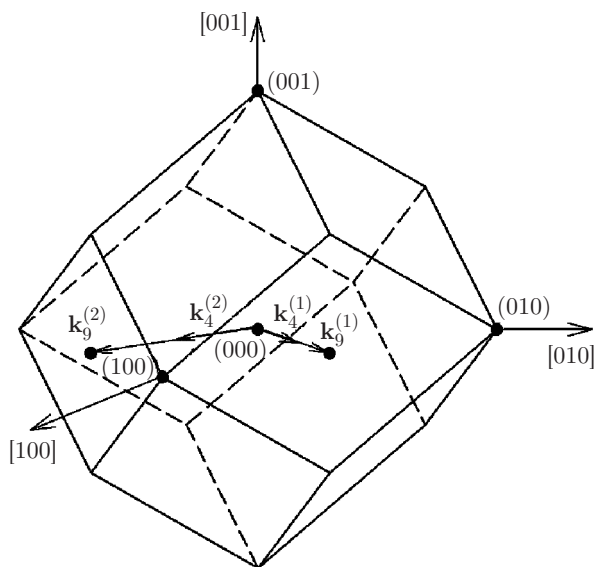


Рис. 1. Сверхструктурные векторы обратной решетки модельной моноклинной (пр. гр.  $P2_1/c$ ) упорядоченной фазы  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ , входящие в канал фазового перехода беспорядок–порядок, и их положение в первой зоне Бриллюэна ОЦК-решетки

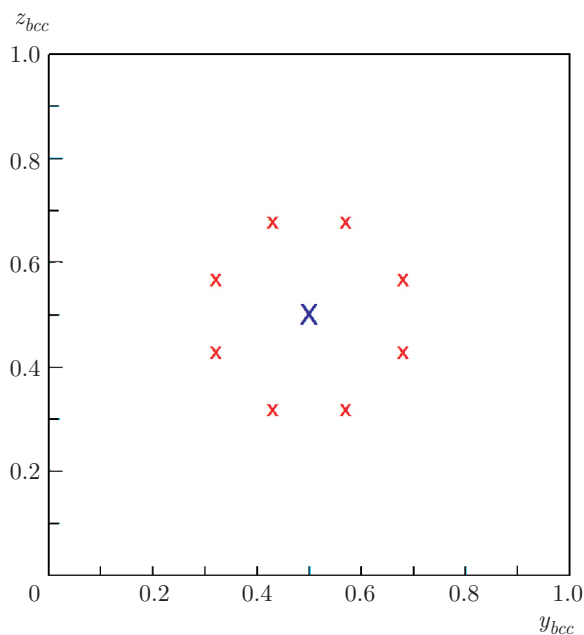
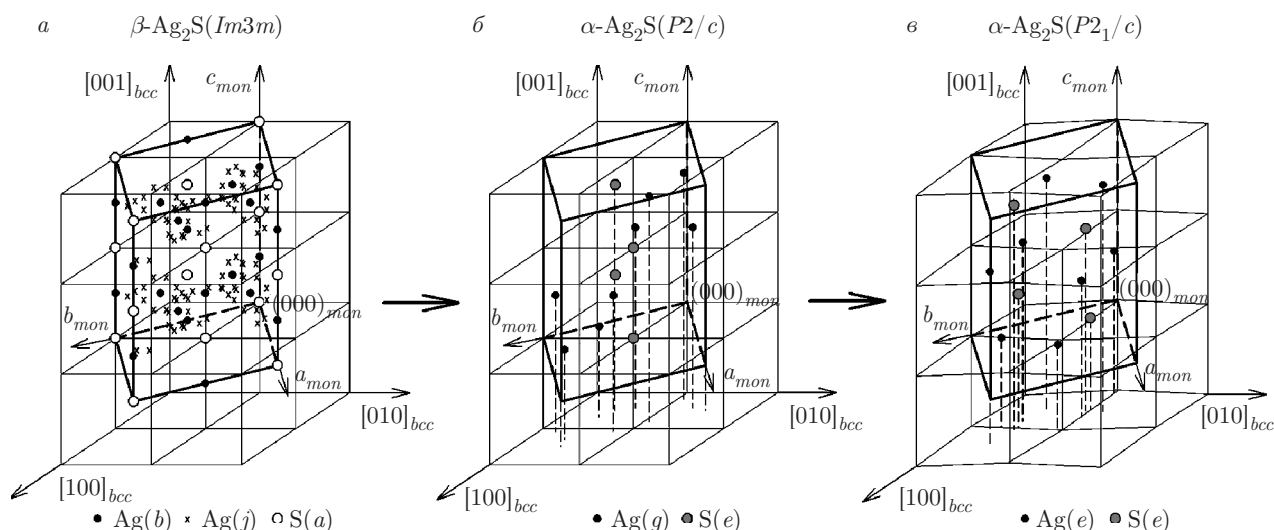


Рис. 2. Взаимное положение кристаллографических позиций  $(b)$  (большой крестик) и  $(j)$  (маленькие крестики), на которых могут размещаться атомы Ag, в решетке аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$

При превращении аргентит–акантит атомы Ag и S, размещенные в двух элементарных ячейках ОЦК-аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ , полностью занимают три четырехкратные позиции  $(e)$  моноклинной (пр. гр.  $P2_1/c$ ) элементарной ячейки акантита  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ . По объему моноклинная элементарная ячейка акантита вдвое больше элементарной ячейки ОЦК-аргентита. Общее число кристаллографических позиций, на которых могут размещаться атомы Ag и S в элементарной ячейке аргентита, равно 56 и включает две позиции  $(a)$  для атомов S, шесть позиций  $(b)$  и 48 позиций  $(j)$  для атомов Ag. В двух элементарных ячейках аргентита число кристаллографических позиций равно 112, из них 108 относится к металлической подрешетке. Для лучшего понимания структуры металлической подрешетки аргентита на рис. 2 показано взаимное положение позиций  $(b)$  и  $(j)$ . Как видно, любая позиция типа  $(b)$  окружена восемью позициями типа  $(j)$ . Согласно [30,31], в решетке аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  узлы  $(b)$  и  $(j)$  подрешетки серебра расположены настолько близко друг к другу, что размещение иона (атома)  $\text{Ag}^+$  в одном из них делает невозможным заполнение ближайшего соседнего узла другим ионом серебра. Поэтому вероятности обнаружения атомов Ag на позициях  $6(b)$  и  $48(j)$  очень малы.

### 2.2. Распределение атомов серы

Относительное содержание  $y_S$  атомов серы S, приходящееся на один атом серебра в аргентите  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  ( $\beta\text{-AgS}_{0.5}$ ), равно 0.5. На рис. 3а с учетом соотношения осей акантита и аргентита показано положение моноклинной элементарной ячейки в базисной неметаллической ОЦК-подрешетке, размещение атомов серы и возможные позиции для размещения атомов серебра в моноклинной ячейке. Атомы S полностью занимают позиции  $(a)$  решетки аргентита, тогда как вероятность обнаружения атомов Ag на позициях типа  $(b)$  и  $(j)$  аргентита равна примерно 0.1 [12,13]. Поэтому на рис. 3а указаны позиции  $6(b)$  и  $48(j)$ , на которых в аргентите могут находиться атомы Ag. При понижении температуры ниже температуры перехода  $T_{trans}$  атомы S, равновероятно занимавшие узлы неметаллической ОЦК-подрешетки аргентита, концентрируются на четырех узлах типа  $(e)$  моноклинной неметаллической подрешетки, оставляя остальные узлы вакантными (рис. 3б). В первом приближении это позволяет рассматривать образование моноклинной ячейки как упорядочение в ОЦК-подрешетке атомов серы S. Без учета смещений модельная моноклинная упорядочен-



**Рис. 3.** Положение моноклинной элементарной ячейки акантита в неметаллической ОЦК-подрешетке аргентита: а) контуры моноклинной элементарной ячейки акантита,  $\circ$  — неметаллические узлы  $2(a)$  моноклинной ячейки, равновероятно занятые атомами S,  $\bullet, \times$  — узлы соответственно  $6(b)$  и  $48(j)$ , равновероятно занятые атомами Ag; б) модельная моноклинная (пр. гр.  $P2/c$ ) элементарная ячейка упорядоченной фазы  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  с атомами S и Ag; в) моноклинная (пр. гр.  $P2_1/c$ ) элементарная ячейка акантита  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  с учетом смещений атомов S и Ag в искаженной решетке аргентита

ная фаза  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  принадлежит к пространственной группе  $P2/c$ . В соответствии с работами [25–27, 32] сверхструктура  $\text{Ag}_2\text{S}$  имеет общую для всех известных сверхструктур формулу  $\text{M}_{2t}\text{X}_{2t-1}$ , в которой в рассматриваемом случае  $\text{M} = \text{Ag}$ ,  $\text{X} = \text{S}$  и  $t = 1$ .

Расчет, выполненный с учетом (1) и найденного канала перехода, показал, что функция распределения атомов серы в модельном моноклинном (пр. гр.  $P2/c$ ) сульфиде серебра  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  ( $\text{AgS}_{0.5}$ ) зависит от двух параметров дальнего порядка  $\eta_9$  и  $\eta_4$ , соответствующих звездам  $\{\mathbf{k}_9\}$  и  $\{\mathbf{k}_4\}$ , и имеет вид

$$n_S(x_I, y_I, z_I) = y_S + \frac{\eta_9}{2} \cos[\pi(x_I + y_I)] + \eta_4 \left\{ \cos\left[\frac{\pi}{2}(x_I + y_I)\right] + \cos\left[\frac{\pi}{2}(x_I - y_I)\right] \right\}. \quad (2)$$

Функция распределения (2), описывающая модельную моноклинную фазу сульфида серебра, на всех узлах базисной неметаллической ОЦК-подрешетки принимает четыре разных значения  $n_1, n_2, n_3$  и  $n_4$  (табл. 1). Четыре узла типа (а) неметаллической подрешетки двух элементарных ячеек аргентита в результате упорядочения разбиваются в модельном моноклинном (пр. гр.  $P2/c$ ) акантите на два узла типа (е), занятых атомами S, и два вакантных узла типа (а) (табл. 1, рис. 3б). Таким образом, при произвольных параметрах порядка, лежащих в области их допустимых значений, неметаллическая

подрешетка ОЦК-аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  разбивается на неэквивалентные подрешетки, различающиеся вероятностями  $n_1, n_2, n_3$  и  $n_4$  заполнения их узлов атомами S. Для идеальной моноклинной упорядоченной фазы  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  ( $\text{AgS}_{0.5}$ ) в функции распределения (2) величина  $y$ , т.е. относительное содержание атомов серы, равна  $1/2$ , и параметры  $\eta_9 = \eta_4 = 1$ . В соответствии с этим функция распределения (2) в идеальной модельной моноклинной (пр. гр.  $P2/c$ ) упорядоченной фазе  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  ( $\text{AgS}_{0.5}$ ) вырождается и принимает два значения: нуль — на вакантных узлах и единица — на узлах, занятых атомами S.

Найденная функция распределения (2) является суперпозицией двух концентрационных волн, связанных с параметрами дальнего порядка  $\eta_9$  и  $\eta_4$ . На рис. 4 показаны концентрационные волны в плоскости  $(001)_{bcc}$  неметаллической подрешетки моноклинной (пр. гр.  $P2/c$ ) упорядоченной фазы  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ , возникающие при некоторых допустимых значениях параметров дальнего порядка.

При переходе аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  в акантит  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  перераспределение атомов серы из кристаллографических позиций (а) ОЦК-аргентита в позиции (е) моноклинного акантита сопровождается смещениями атомов S (рис. 3в). В табл. 1 приведены экспериментальные координаты атомов серы S в моноклинном (пр. гр.  $P2_1/c$ ) акантите  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  по данным работ [4, 9]. В реальном моноклинном

Таблица 1. Размещение атомов S в моноклинной фазе  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  ( $\text{AgS}_{0.5}$ ):  $\mathbf{a}_{P2/c} = \mathbf{a}_{P2_1/c} = \left\{ \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\}_{bcc}$ ,  
 $\mathbf{b}_{P2/c} = \mathbf{b}_{P2_1/c} = \{1 \bar{1} 0\}_{bcc}$ ,  $\mathbf{c}_{P2/c} = \mathbf{c}_{P2_1/c} = \{002\}_{bcc}$

Пр. гр. $Im\bar{3}m$					Пр. гр. $P2/c$						
Атом	Позиция и кратность	Координаты атомов S в базисной неметаллической ОЦК-подрешетке аргентита (по рис. 3)			Атом	Позиция и кратность	Координаты атомов S в упорядоченной моноклинной фазе без атомных смещений (пр. гр. $P2/c$ )			Значения функции распределения $n_S(x_I, y_I, z_I)$	
		$x/a_{bcc}$	$y/a_{bcc}$	$z/a_{bcc}$			$x/a_{mon}$	$y/b_{mon}$	$z/c_{mon}$		
S	2(a)	0	1	1	вакансия	2(a)	0	0	0	$n_{S1} = y_S - \eta_9/2$	
		0	1	2	—		0	0	1/2	$n_{S1} = y_S - \eta_9/2$	
		0	1	3	—		0	0	1	$n_{S1} = y_S - \eta_9/2$	
		1	0	1	—		0	1	0	$n_{S1} = y_S - \eta_9/2$	
		1	0	2	—		0	1	1/2	$n_{S1} = y_S - \eta_9/2$	
		1	0	3	—		0	1	1	$n_{S1} = y_S - \eta_9/2$	
		1/2	3/2	1/2	—		1	0	0	$n_{S2} = y_S + \eta_9/2 - \eta_4$	
		3/2	1/2	5/2	—		1	1	1	$n_{S2} = y_S + \eta_9/2 - \eta_4$	
		1/2	3/2	3/2	—		1	0	1/2	$n_{S2} = y_S + \eta_9/2 - \eta_4$	
		3/2	1/2	3/2	—		1	1	1/2	$n_{S2} = y_S + \eta_9/2 - \eta_4$	
		3/2	1/2	1/2	—		1	1	0	$n_{S2} = y_S + \eta_9/2 - \eta_4$	
		1/2	3/2	5/2	—		1	0	1	$n_{S2} = y_S + \eta_9/2 - \eta_4$	
		1/2	1/2	3/2	S		2(e)	0	1/2	1/4	$n_{S3} = y_S - \eta_9/2 + \eta_4$
		1/2	1/2	5/2				0	1/2	3/4	$n_{S3} = y_S - \eta_9/2 + \eta_4$
1	1	1			1	1/2	1/4	$n_{S4} = y_S + \eta_9/2$			
1	1	2			1	1/2	3/4	$n_{S4} = y_S + \eta_9/2$			

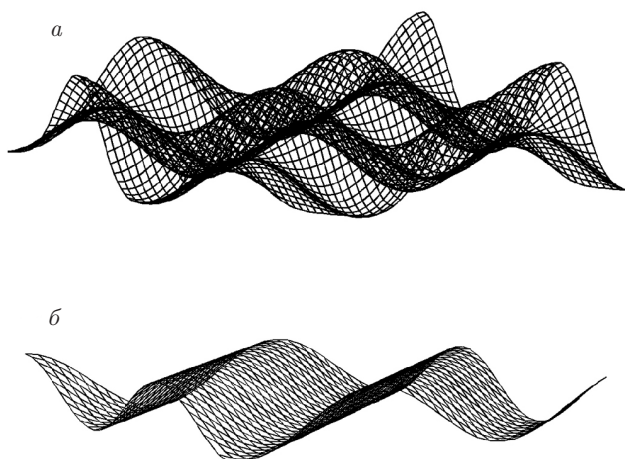
  

Пр. гр. $P2_1/c$				
Атом	Позиция и кратность	Координаты атомов S в моноклинной фазе $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ с учетом атомных смещений [4]		
		$x_{Idmon}$	$y_{Idmon}$	$z_{Idmon}$
S	4(e)	0.508	0.734	0.368
		0.508	0.766	0.868
		0.492	0.234	0.132
		0.492	0.266	0.632

акантите по сравнению с модельной упорядоченной фазой наблюдаются заметные смещения атомов серы. Благодаря этим смещениям атомы серебра Ag в акантите  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  находятся на достаточно больших (больше, чем в аргентите) расстояниях друг от друга, что приводит к вырождению позиций 6(b) и 48(j) в позиции 4(e), занимаемые атомами Ag с вероятностью, равной единице. Кроме того,

атомы Ag тоже смещаются при переходе аргентита в акантит.

Для определения функции распределения атомов S с учетом атомных смещений нужно перейти от моноклинных координат  $x_{Idmon}$ ,  $y_{Idmon}$ ,  $z_{Idmon}$  (табл. 1) к кубическим координатам решетки Изинга с учетом смещений. Это можно сделать с помощью трансформационных соотношений  $x_{cub} =$



**Рис. 4.** Концентрационные волны в плоскости  $(001)_{bcc}$  подрешетки атомов S модельной моноклинной (пр. гр.  $P2/c$ ) упорядоченной фазы  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  при разных величинах параметров дальнего порядка  $\eta_s$ : а —  $\eta_9 = \eta_4 = 1$ , б —  $\eta_9 = 1, \eta_4 = 0$

$= x_{mon}/2 + y_{mon}, y_{cub} = x_{mon}/2 - y_{mon} + 1, z_{cub} = -x_{mon}/2 + 2z_{mon} + 1$ . В результате распределение атомов S в моноклинном акантите с учетом смещений можно описать функцией

$$n_S(x_{Id}, y_{Id}, z_{Id}) = y + \frac{\eta_9}{2} \cos[\pi(x_I + y_I)] + \eta_4 \left\{ \cos\left[\frac{\pi}{2}(x_I + y_I)\right] + \cos\left[\frac{\pi}{2}(x_I - y_I)\right] \right\}, \quad (3)$$

где  $x_{Id} = x_I + \Delta x_I, y_{Id} = y_I + \Delta y_I, z_{Id} = z_I + \Delta z_I$  — координаты решетки Изинга с учетом смещений  $\Delta x_I, \Delta y_I, \Delta z_I$ . Использование трансформационных соотношений позволяет оценить величину относительных смещений  $\Delta x_I, \Delta y_I, \Delta z_I$ . Например, для атома S с моноклинными координатами  $(0.492 \ 0.234 \ 0.132)_{mon}$  (табл. 1) рассчитанные относительные смещения составляют  $\Delta x_I = 0.082, \Delta y_I = 0.020$  и  $\Delta z_I = 0.018$ . Смещения других атомов серы примерно такие же по абсолютной величине. Распределение атомов S в моноклинном акантите с учетом смещений показано на рис. 3в.

### 2.3. Распределение атомов серебра и область допустимых значений параметров дальнего порядка

В металлической ОЦК-подрешетке аргентита при превращении в акантит тоже происходит упорядочение. Четыре атома серебра беспорядочно с вероятностью около 0.1 размещены на 54 кристаллографических позициях элементарной ячейки кубического аргентита.

В соответствии с этим относительное содержание  $y_{Ag}$  атомов серебра Ag, приходящееся на один узел металлической подрешетки аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  ( $\beta\text{-AgS}_{0.5}$ ), примем равным 0.1. Моноклинная ячейка акантита включает четыре формульные единицы  $\text{Ag}_2\text{S}$  и по объему примерно в два раза больше кубической ячейки аргентита, включающей две формульные единицы  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Восемь атомов серебра, беспорядочно с вероятностью менее 0.1 размещенные в двух элементарных ячейках аргентита, в акантите с вероятностью единица занимают восемь узлов металлической подрешетки. Формально такое упорядочение должно описываться теми же сверхструктурными векторами  $\mathbf{k}_9^{(1)}, \mathbf{k}_9^{(2)}, \mathbf{k}_4^{(1)}$  и  $\mathbf{k}_4^{(2)}$ , входящими в канал модельного перехода беспорядок–порядок.

Однако размещение в моноклинном (пр. гр.  $P2/c$ ) акантите атомов Ag, находящихся в аргентите на кристаллографических позициях  $6(b)$  и  $48(j)$ , не удалось описать единой функцией распределения. Функцию распределения атомов Ag в моноклинном акантите удалось рассчитать только для атомов Ag, находящихся в аргентите на кристаллографических позициях типа  $(b)$ .

Расчет показал, что функция распределения атомов серебра, занимавших в аргентите позиции  $6(b)$ , для модельного моноклинного (пр. гр.  $P2/c$ ) сульфида серебра имеет вид

$$n_{Ag}(x_I^{(b)}, y_I^{(b)}, z_I^{(b)}) = y_{Ag} + \frac{\eta_9}{20} \left\{ \cos\left[\pi\left(x_I^{(b)} + y_I^{(b)}\right)\right] + \cos\left[\pi\left(x_I^{(b)} - y_I^{(b)}\right)\right] \right\} + \frac{\eta_4}{10} \left\{ \cos\left[\frac{\pi}{2}\left(x_I^{(b)} + y_I^{(b)}\right)\right] - \cos\left[\frac{\pi}{2}\left(x_I^{(b)} - y_I^{(b)}\right)\right] \right\}, \quad (4)$$

где  $x_I^{(b)}, y_I^{(b)}, z_I^{(b)}$  — координаты узлов  $6(b)$  решетки Изинга. Из (4) следует, что функция распределения атомов серебра на всех узлах  $6(b)$  металлической подрешетки аргентита равна 0 (табл. 2), причем узлы  $(b)$  решетки аргентита трансформируются в вакантные узлы типа  $(c)$  и  $(e)$  модельной моноклинной (пр. гр.  $P2/c$ ) решетки.

В модельной моноклинной (пр. гр.  $P2/c$ ) элементарной ячейке атомы серебра, с вероятностью около 0.1 занимавшие позиции  $48(j)$  аргентита, с вероятностью единица концентрируются на восьми узлах типа  $4(g)$  (рис. 3б). В качестве этих восьми узлов выбраны позиции  $(j)$  с такими координатами, которые

Таблица 2. Размещение атомов Ag в моноклинной фазе  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S (AgS<sub>0.5</sub>):  $\mathbf{a}_{P2/c} = \mathbf{a}_{P2_1/c} = \left\{ \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\}_{bcc}$ ,  
 $\mathbf{b}_{P2/c} = \mathbf{b}_{P2_1/c} = \{1 \bar{1} 0\}_{bcc}$ ,  $\mathbf{c}_{P2/c} = \mathbf{c}_{P2_1/c} = \{002\}_{bcc}$

Пр. гр. $Im\bar{3}m$					Пр. гр. $P2/c$							
Атом	Позиция и кратность	Координаты атомов Ag в базисной неметаллической ОЦК-подрешетке аргентита (по рис. 3)			Атом	Позиция и кратность	Координаты атомов Ag в упорядоченной моноклинной фазе без атомных смещений (пр. гр. $P2/c$ )			Значения функции распределения $n_{Ag}(x_I, y_I, z_I)$		
		$x/a_{bcc}$	$y/a_{bcc}$	$z/a_{bcc}$			$x/a_{mon}$	$y/b_{mon}$	$z/c_{mon}$			
Ag	6(b)	1/2	1/2	1	вакансия	2(c)	0	1/2	0	$n_{Ag1} = y_{Ag} - \eta_4/10$		
		1/2	1/2	2			0	1/2	1/2	$n_{Ag1} = y_{Ag} - \eta_4/10$		
		1/2	1/2	3			0	1/2	1	$n_{Ag1} = y_{Ag} - \eta_4/10$		
		1	1	1/2			1	1/2	0	$n_{Ag2} = y_{Ag} + \eta_9/10 - \eta_4/5$		
		1	1	3/2			1	1/2	1/2	$n_{Ag2} = y_{Ag} + \eta_9/10 - \eta_4/5$		
		1	1	5/2			1	1/2	1	$n_{Ag2} = y_{Ag} + \eta_9/10 - \eta_4/5$		
		0	1	3/2			вакансия	2(e)	0	0	1/4	$n_{Ag3} = y_{Ag} - \eta_9/10$
		0	1	5/2	0	0			3/4	$n_{Ag3} = y_{Ag} - \eta_9/10$		
		1	0	3/2	0	1			1/4	$n_{Ag3} = y_{Ag} - \eta_9/10$		
		1	0	5/2	0	1			3/4	$n_{Ag3} = y_{Ag} - \eta_9/10$		
		3/2	1/2	1	1	1			1/4	$n_{Ag1} = y_{Ag} - \eta_4/10$		
		3/2	1/2	2	1	1			3/4	$n_{Ag1} = y_{Ag} - \eta_4/10$		
		1/2	3/2	1	1	0			1/4	$n_{Ag1} = y_{Ag} - \eta_4/10$		
		1/2	3/2	2	1	0			3/4	$n_{Ag1} = y_{Ag} - \eta_4/10$		
		Ag	48(j)	0.430	1.320	2			Ag	4(g)	0.750	0.055
				0.180	1.070	5/2	0.250	0.055			0.8125	—
1.070	0.180			3/2	0.250	0.945	0.3125	—				
1.320	0.430			1	0.750	0.945	0.1875	—				
0.680	0.430			1	Ag	4(g)	0.110	0.625	0.0275	—		
1.070	0.820			3/2			0.890	0.625	0.4725	—		
0.820	1.070			5/2			0.890	0.375	0.9725	—		
0.430	0.680			2			0.110	0.375	0.5275	—		
Пр. гр. $P2_1/c$												
Атом	Позиция и кратность	Координаты атомов Ag в моноклинной фазе $\alpha$ -Ag <sub>2</sub> S с учетом атомных смещений [4]										
		$x_{Idmon}$	$y_{Idmon}$	$z_{Idmon}$								
Ag	4(e)	0.7264	0.1759	0.9375								
		0.0715	0.015	0.3094								
		0.2736	0.6759	0.5625								
		0.2736	0.8241	0.0625								
Ag	4(e)	0.7264	0.3241	0.4375								
		0.9285	0.515	0.1906								
		0.9285	0.985	0.6906								
		0.0715	0.485	0.8094								



по симметрии соответствуют узлам  $4(g)$  модельного моноклинного (пр. гр.  $P2/c$ ) акантита (рис. 3б, табл. 2). Распределение атомов Ag в реальном моноклинном (пр. гр.  $P2_1/c$ ) акантите с учетом смещений показано на рис. 3в.

Точечная группа симметрии  $2/m$  ( $C_{2h}$ ) моноклинной фазы  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  включает четыре элемента симметрии  $h_1$ ,  $h_4$ ,  $h_{25}$  и  $h_{28}$ , а в точечную группу  $m\bar{3}m$  ( $O_h$ ) ОЦК-аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  входят все 48 элементов симметрии  $h_1$ – $h_{48}$  кубической группы [20–22, 25], поэтому поворотное снижение симметрии равно 12. Понижение трансляционной симметрии соответствует относительному увеличению объема элементарной ячейки при переходе из неупорядоченного состояния в упорядоченное и в данном случае равно двум. Общее понижение симметрии  $N$  есть произведение поворотного понижения симметрии на понижение трансляционной симметрии. С учетом этого при переходе аргентита в акантит общее понижение симметрии  $N = 24$ .

Для оценки изменения объема элементарной ячейки при переходе аргентит–акантит можно использовать полученные в работе [33] методом *in situ* высокотемпературной рентгеновской дифракции экспериментальные данные по температурным зависимостям параметров элементарных ячеек аргентита и акантита вблизи температуры фазового перехода. С учетом этих данных согласно [33] при  $T_{trans} = 443$  К объемы элементарных ячеек аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  и акантита  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  равны соответственно 114.9 и 228.9 Å<sup>3</sup>. Таким образом, экспериментальное изменение объема при переходе практически совпадает с трансляционным изменением симметрии, равным двум. Это служит дополнительным подтверждением возможности использования симметричного анализа для описания превращения аргентит–акантит в сульфиде серебра как перехода беспорядок–порядок.

Образование моноклинной фазы  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ , рассматриваемое как упорядочение в двух подрешетках, происходит с искажением симметрии по лифшицевской звезде  $\{\mathbf{k}_9\}$  и нелифшицевской звезде  $\{\mathbf{k}_4\}$ . Наличие в канале перехода лучей нелифшицевской звезды означает, что превращение «аргентит  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ –акантит  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ » не удовлетворяет теоретико-групповому критерию Ландау для фазовых переходов второго рода и реализуется по механизму перехода первого рода. Это согласуется с экспериментальными данными [1–3, 8, 12, 13, 34].

Ранее аналогичный теоретико-групповой анализ был применен для описания превращений беспорядок–порядок в неметаллической подрешетке более

чем в сорока нестехиометрических карбидных, оксидных, нитридных, боридных и других фазах с кубической, гексагональной, тетрагональной структурами [35–37], а также для анализа двухподрешеточного упорядочения в монооксидах титана и ванадия, обладающих нестехиометрией в металлической и кислородной подрешетках [38–41], для объяснения свойств нанокристаллических сульфидов свинца и серебра [42–47].

Функция распределения  $n(\mathbf{r})$  по своему смыслу является вероятностью и в общем случае может принимать значения от нуля до единицы в зависимости от состава упорядочивающейся фазы,  $y$ . Параметры дальнего порядка зависят от типа образующейся сверхструктуры  $M_{2t}X_{2t-1}$  и состава упорядочивающейся фазы. Согласно [24–26], для любого параметра порядка выполняется условие

$$0 \leq \eta_s \leq m^*, \quad (5)$$

где  $m^* = 2t(1-y)$ , если  $y \geq (2t-1)/2t$  и  $m^* = 2ty/(2t-1)$ , если  $y < (2t-1)/2t$ .

Условие (5) определяет одномерные области допустимых значений параметров дальнего порядка для сверхструктур, которые описываются одним параметром  $\eta$ . В упорядоченных фазах, описываемых несколькими параметрами дальнего порядка, возникают физические ограничения на величину параметров  $\eta$ , связанные с тем, что вероятность заполнения любого узла (или значение функции распределения  $n(\mathbf{r})$ ) не может быть меньше нуля или больше единицы. С учетом значений  $n_{S1}$ ,  $n_{S2}$ ,  $n_{S3}$  и  $n_{S4}$  (см. табл. 1) и  $n_{Ag1}$ ,  $n_{Ag2}$  и  $n_{Ag3}$  (табл. 2), принимаемых функциями распределения (2) и (4), и накладываемых на них ограничений, область допустимых значений параметров дальнего порядка  $\eta_9$  и  $\eta_4$  для модельной моноклинной (пр. гр.  $P2/c$ ) упорядоченной фазы  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  определяется условиями

$$\begin{aligned} -m^* \leq -\eta_9 + 2\eta_4 \leq m^*, \\ 0 \leq \eta_9 \leq m^*. \end{aligned} \quad (6)$$

Область допустимых значений параметров  $\eta_9(y)$  и  $\eta_4(y)$  для модельной моноклинной (пр. гр.  $P2/c$ ) упорядоченной фазы  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  показана на рис. 5. В сульфиде серебра с фиксированным относительным содержанием  $y_S = 0.5$  атомов S и  $t = 1$ ,  $m^* = 1$ . На рис. 5 видно, что максимальная степень упорядочения достигается при равных параметрах дальнего порядка  $\eta_9 = \eta_4 = 1$ . В этом случае функция (2) распределения атомов серы принимает два значения нуль и один, что соответствует отсутствию атомов S в вершинах моноклинной элементарной ячейки и

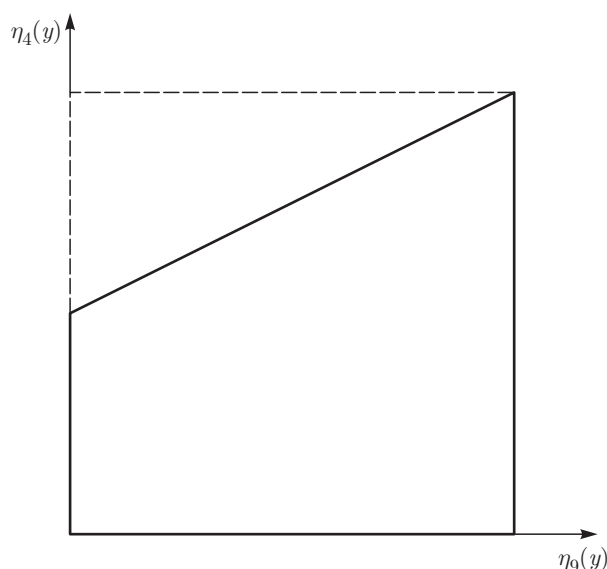


Рис. 5. Двумерная область допустимых значений параметров дальнего порядка  $\eta_9$  и  $\eta_4$  для модельной моноклинной (пр. гр.  $P2/c$ ) упорядоченной фазы  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$

размещению атомов S только на позициях типа (e) внутри элементарной ячейки (см. рис. 2б,в). Функция (4) распределения атомов серебра, занимавших позиции 6(b) в аргентите, принимает единственное значение нуль, что соответствует отсутствию атомов Ag на ребрах и гранях моноклинной элементарной ячейки и размещению атомов Ag только на позициях типа (e) внутри элементарной ячейки.

### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненный симметричный анализ кристаллических структур ОЦК-аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  и моноклинного акантита  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  показывает возможность симметричного рассмотрения превращения между этими фазами как перехода беспорядок–порядок в двух подрешетках, усложненного статическими атомными смещениями. Представленный симметричный анализ превращения, основанный на рассмотрении упорядочения в неметаллической и металлической подрешетках, может быть применен не только к сульфиду серебра, но и к другим подобным соединениям с суперионной проводимостью.

**Финансирование.** Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект №19-73-20012) в Институте химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук.

### ЛИТЕРАТУРА

1. R. C. Sharma and Y. A. Chang, *Bull. Alloy Phase Diagrams* **7**, 263 (1986).
2. R. C. Sharma and Y. A. Chang, in *Binary Alloy Phase Diagrams*, ed. by T. B. Massalski, H. Okamoto, and L. Kacprzak, ASM Intern. Publ., Metals Park, Ohio, USA (1990), p. 86.
3. S. I. Sadovnikov, A. A. Rempel, and A. I. Gusev, *Nanostructured Lead, Cadmium and Silver Sulfides: Structure, Nonstoichiometry and Properties*, Springer Intern. Publ. AG, Cham–Heidelberg (2018).
4. S. I. Sadovnikov, A. I. Gusev, and A. A. Rempel, *Superlatt. Microstr.* **83**, 35 (2015).
5. S. I. Sadovnikov, A. I. Gusev, and A. A. Rempel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 12466 (2015).
6. H. Rau, *J. Phys. Chem. Sol.* **35**, 1553 (1974).
7. H. Reye and H. Schmalzried, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **128**, 93 (1981).
8. W. T. Thompson and S. N. Flengas, *Can. J. Chem.* **49**, 1550 (1971).
9. R. Sadanaga and S. Sueno, *Mineralog. J. Japan.* **5**, 124 (1967).
10. А. И. Гусев, С. И. Садовников, *ФТП* **50**, 694 (2016).
11. S. I. Sadovnikov and A. I. Gusev, *J. Mater. Chem. A* **5**, 17676 (2017).
12. T. Blanton, S. Misture, N. Dontula, and S. Zdziszynski, *Powd. Diffraction* **26**, 110 (2011).
13. S. I. Sadovnikov, A. I. Gusev, and A. A. Rempel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 20495 (2015).
14. J. B. Boyce and B. A. Huberman, *Phys. Rep.* **51**, 189 (1979).
15. L. W. Strock, *Z. Phys. Chem. B* **25**, 411 (1934).
16. L. W. Strock, *Z. Phys. Chem. B* **31**, 132 (1936).
17. K. Honma and K. Iida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 1828 (1987).
18. O. Alekperov, Z. Jahangirli, and R. Paucar, *Phys. Stat. Sol. (b)* **253**, 1 (2016).
19. S. Sun and D.-G. Xia, *Sol. St. Ion.* **179**, 2330 (2008).
20. C. Liang, K. Terabe, T. Hasegawa, and M. Aono, *Nanotechnol.* **18**, 485202 (2007).
21. S. I. Sadovnikov and A. I. Gusev, *J. Nanoparticle Res.* **18**, 277 (2016).

22. A. I. Gusev and S. I. Sadovnikov, *Mater. Lett.* **188**, 351 (2017).
23. С. И. Садовников, А. И. Гусев, *Письма в ЖЭТФ* **109**, 605 (2019).
24. А. Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов*, Наука, Москва (1974).
25. A. I. Gusev, A. A. Rempel, and A. J. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*, Springer, Berlin (2001).
26. А. И. Гусев, *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле*, Физматлит, Москва (2007).
27. А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *Нестехиометрия в твердом теле*, Физматлит, Москва (2018).
28. О. В. Ковалев, *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп*, Наука, Москва (1986).
29. Ю. А. Изюмов, В. Е. Найш, Р. П. Озеров, *Нейтроннография магнетиков*, Атомиздат, Москва (1981).
30. S. I. Sadovnikov and E. Yu. Gerasimov, *Nanoscale Adv.* **1**, 1581 (2019).
31. С. И. Садовников, А. А. Ремпель, *ФТП* **53**, 958 (2019).
32. A. I. Gusev and A. A. Rempel, *Phys. Stat. Sol. (a)* **135**, 15 (1993).
33. S. I. Sadovnikov, A. I. Gusev, A. V. Chukin, and A. A. Rempel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 4617 (2016).
34. F. Grønvold and E. F. Westrum, *J. Chem. Therm.* **18**, 381 (1986).
35. A. I. Gusev, A. S. Kurlov, and V. N. Lipatnikov, *J. Sol. St. Chem.* **180**, 3234 (2007).
36. А. И. Гусев, *ЖЭТФ* **140**, 112 (2011).
37. А. И. Гусев, *УФН* **184**, 905 (2014).
38. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *Письма в ЖЭТФ* **71**, 675 (2000).
39. А. И. Гусев, *ЖЭТФ* **144**, 340 (2013).
40. Д. А. Давыдов, А. И. Гусев, *ЖЭТФ* **135**, 301 (2009).
41. A. I. Gusev, D. A. Davydov, and A. A. Valeeva, *J. Alloys Comp.* **509**, 1364 (2011).
42. S. I. Sadovnikov, N. S. Kozhevnikova, and A. A. Rempel, *Semiconductors* **44**, 1349 (2010).
43. S. I. Sadovnikov and A. I. Gusev, *J. Alloys Comp.* **610**, 196 (2014).
44. S. I. Sadovnikov, A. V. Chukin, A. A. Rempel, and A. I. Gusev, *Phys. Sol. St.* **58**, 30 (2016).
45. S. I. Sadovnikov, E. A. Kozlova, E. Yu. Gerasimov, A. A. Rempel, and A. I. Gusev, *Intern. J. Hydr. Energy* **42**, 25258 (2017).
46. S. I. Sadovnikov, N. S. Kozhevnikova, and A. I. Gusev, *Semiconductors* **45**, 1559 (2011).
47. A. I. Gusev, S. I. Sadovnikov, A. V. Chukin, and A. A. Rempel, *Phys. Sol. St.* **58**, 251 (2016).