Anomalien der Verbotenen Zone von Sb_2S_3-Kristallen

Autor(en): **Gäumann, A. / Orliukas, A. / Bohac, P.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **50 (1977)**

Heft 6

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-114889

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Anomalien der Verbotenen Zone von Sb_2S_3-Kristallen

A. Gäumann, A. Orliukas und **P. Bohac**

Institut für Technische Physik, AFIF, ETH Hönggerberg, CH 8093 Zürich, Schweiz

(14.VI.1977)

Summary. Synthetic Sb_2S_3 crystals with different contents of foreign elements and different divergences from stoichiometry were investigated with X-ray and thermoanalytical (DTA) methods, and investigations were made concerning the T-dependence of the energy gap in the range of 290–570 K.

The change of the lattice-constants in relation to the purity and the stoichiometry is $\Delta X \leq 0{,}02$ Å: the melting point in the different tests changed between 751,8–778,5 K.

From the change of the temperature coefficient of the energy gap $d(\Delta E)/dT$, we detected two phase transitions in the ranges 311–384 K and 393–494 K. With growing divergence of the stoichiometry and increasing content of foreign elements, $d(\Delta E)/dT$ decreases and the T-range of the transition phase is spread and displaced to lower temperatures.

Die Kristallstruktur von natürlichen und künstlichen Sb_2S_3-Kristallen ist bekannt [1–3]. Die Elementarzelle enthält bei Zimmertemperatur vier Formeleinheiten der Symmetrie $D_2^{16}h$-Pb*nm* oder C_2^9v-Pb*n*2_1 [2]. Die Autoren [1, 2] besassen keine Resultate über pyroelektrische Effekte; Sb_2S_3 wurde der zentrosymmetrischen Raumgruppe $D_2^{16}h$ zugeteilt. Die Werte der Gitterkonstanten ändern im Bereich: $a = 11{,}20$–$11{,}25$ Å, $b = 11{,}28$–$11{,}33$ Å und $c = 3{,}83$–$3{,}84$ Å [1–3].

Die Untersuchungen der spontanen Polarisation und die Erzeugung der zweiten Harmonik zeigen deutlich, dass reine und stöchiometrische Sb_2S_3-Kristalle bei Zimmertemperatur polar sind [4, 5]. In Abhängigkeit von Stöchiometrie und Reinheit der Kristalle wurden zwischen 290–330 K und 420–520 K Anomalien der dielektrischen und halbleiterischen Eigenschaften beobachtet, die mit ferroelektrischen Phasenübergängen verbunden sind [6–8].

In dieser Arbeit wurden sowohl über die Gasphase umgelagerte Sb_2S_3-Kristalle ohne weitere Nachbehandlung, wie aus den Elementen (Sb: 99,9999%; S: 99,99%) geschmolzene, anschliessend bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten zonengereinigte Präparate (10, 20, 30 mm/h), und schliesslich nass mit H_2S gefällte Proben untersucht. Die einzelnen Präparate wurden durch Spektralanalyse, chemische Analyse und Differential-Thermoanalyse (DTA) verglichen.

In Tabelle 1 ist der spektralanalytische Gehalt an Fremdmetallen verschieden hergestellter Sb_2S_3-Proben zusammengestellt.

Die Resultate der chemischen Analyse (Tabelle 1) zeigen, dass nach der Zonenreinigung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 30 mm/h (Probe 2) die kleinste Abweichungvon der Stöchiometrie auftritt (Tabelle 2); auch der Reinheitsgrad

Tabelle 1
Herstellungsart und Resultate der Spektralanalyse der Präparate

Probe	Herstellungsart	Beimischungen (%)											Total (%)
		As	Fe	Mn	Pb	In	Cu	Ag	Co	Ni	Mg	Al	
1	nach Zonenreinigung mit Geschwindigkeit 10 mm/h	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	—	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$	10^{-3}	$3 \cdot 10^{-4}$	0,0778
2	nach Zonenreinigung mit Geschwindigkeit 30 mm/h	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-3}$	—	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	0,0426
3	nach Zonenreinigung mit Geschwindigkeit 20 mm/h	$2 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	—	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0,0516
4	Ausfällung aus wässrigen Lösungen	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	10^{-4}	$2 \cdot 10^{-3}$	—	10^{-2}	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0,0541
5	aus Gasphase	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	10^{-2}	$7 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0,0675

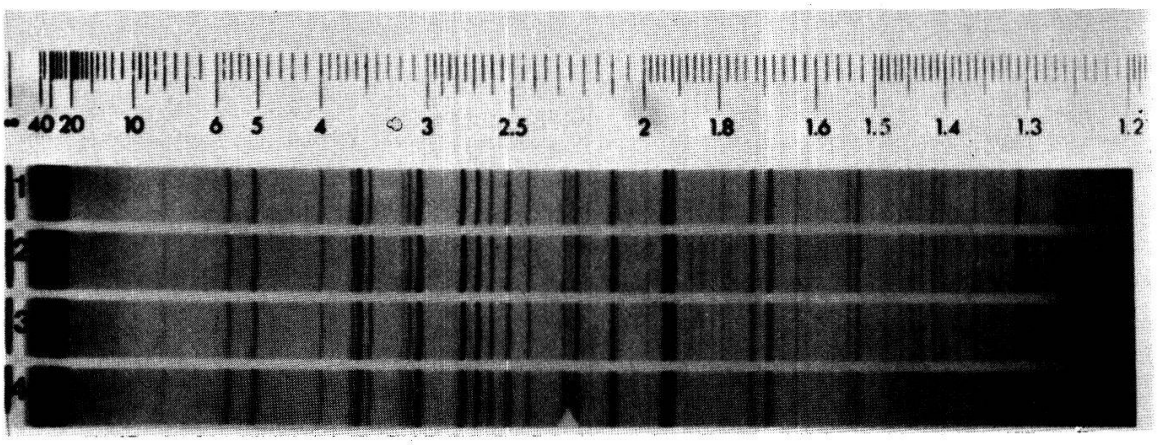
Tabelle 2
Chemische Analyse und DTA-Resultate der untersuchten Präparate

	Stöchiometrische Zusammensetzung				
	Chemische Analyse		DTA		
Probe	Sb (%)	Zusammensetzung	Schmelzpunkt (K)	Zusatzeffekte (K)	Zusammensetzung
1	71,01	$Sb_{1,96}S_{3,04}$	818,5 ± 2	774 ± 2	$Sb_{1,96}S_{3,04}$
2	71,78	$Sb_{2,01}S_{2,99}$	835 ± 2	778,5 ± 2	$Sb_{1,99}S_{3,01}$
3	71,34	$Sb_{1,98}S_{3,02}$	829 ± 2	778 ± 2	$Sb_{1,98}S_{3,02}$
4	70,11	$Sb_{1,91}S_{3,09}$	821 ± 2	751,8 ± 2	andere Verunreinigungen (Cl, O . . .)
5	71,15	$Sb_{1,97}S_{3,03}$	828 ± 2	776 ± 2	$Sb_{1,98}S_{3,02}$

dieser Kristalle ist am höchsten. In Abhängigkeit von Stöchiometrie und Reinheitsgrad wurden thermoanalytisch (DTA) die Schmelzpunkte bestimmt. Die Schmelzpunkte der verschiedenen Proben ändern zwischen 818,5 K bis 835 K. Zusätzlich wurden thermoanalytische Zusatzeffekte beobachtet. Die Temperatur dieser Ausschläge ändert im Bereich zwischen 751,8 K bis 778,5 K. Aus den DTA-Ergebnissen wurde die Zusammensetzung der Präparate bestimmt [7]. Die Resultate stimmen gut mit der chemischen Analyse überein.

Vier verschiedene Proben wurden röntgenographisch untersucht (Guinier-de Wolff). Die Pulveraufnahmen zeigen Unterschiede der Gitterkonstanten (Fig. 1); sie betragen bei der reinsten Probe (Nr. 2, Tab. 1): $a = 11{,}24 \pm 0{,}01$ Å, $b = 11{,}31 \pm 0{,}01$ Å, $c = 3{,}83 \pm 0{,}01$ Å. Die Aenderung der Gitterkonstanten in Abhängigkeit vom Fremdatomgehalt und der stöchiometrischen Abweichung der untersuchten Kristalle beträgt $\Delta x \leq 0{,}02$ Å und befindet sich im Bereich der von verschiedenen Autoren bestimmten Werte [1–3]. Dies zeigt, dass diese Messungen an Kristallen unterschiedlichen Reinheitsgrades vorgenommen wurden.

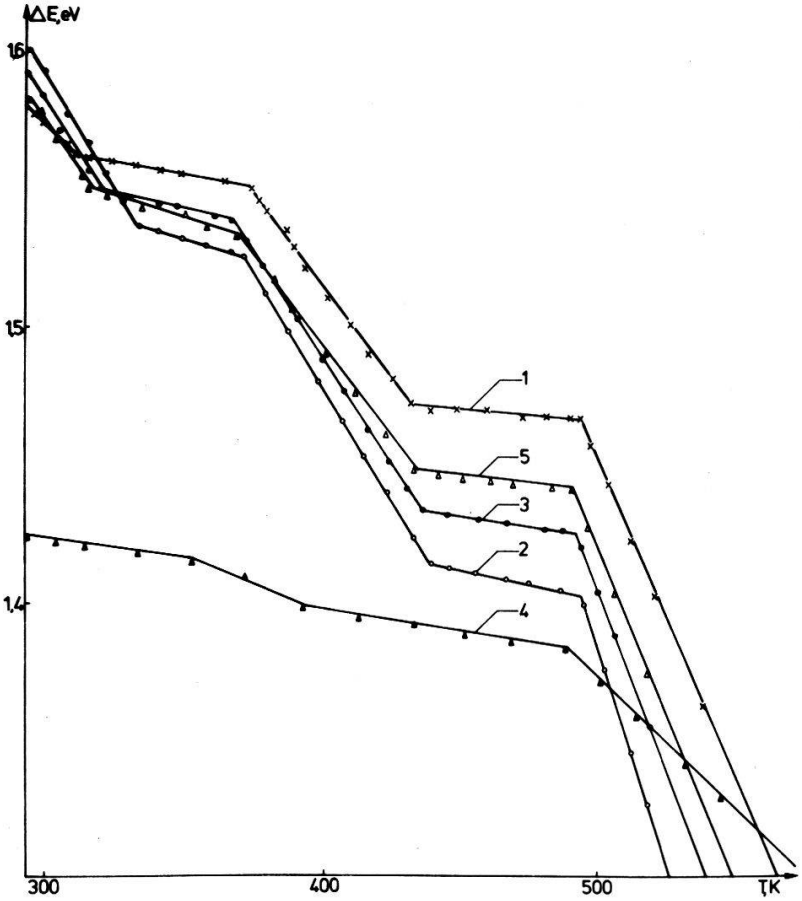
An den verschiedenen Kristallen untersuchten wir die Temperaturabhängigkeit der verbotenen Zone (ΔE). Die Bestimmung von ΔE erfolgt an pulverisierten Proben im Temperaturbereich zwischen 290 K bis 570 K aus der Aenderung der Remissionskurven (Fig. 2); die Temperatur wurde dabei auf ± 5 K stabilisiert.



Figur 1
Guinier-de Wolff Aufnahme verschiedener Antimonsulfide (1-$Sb_{1;96}S_{3,04}$, 2-$Sb_{2,01}S_{2,99}$, 3-$Sb_{1,98}S_{3,02}$ und 4-$Sb_{1,91}S_{3,09}$).

Tabelle 3
Temperaturbereiche und Resultate der Aenderung der verbotenen Zone in den untersuchten Kristallen

Probe	$T(K)$	$-\frac{d}{dT}(\Delta E)$ (eV/deg)	$T(K)$	$-\frac{d}{dT}(\Delta E)$ (eV/deg)	$T(K)$	$-\frac{d}{dT}(\Delta E)$ (eV/deg)	$T(K)$	$-\frac{d}{dT}(\Delta E)$ (eV/deg)	$T(K)$	$-\frac{d}{dT}(\Delta E)$ (eV/deg)
1	$T < 311$	$9 \cdot 10^{-4}$	311–374	$1{,}9 \cdot 10^{-4}$	374–432	$1{,}34 \cdot 10^{-3}$	432–494	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	$T > 494$	$2{,}3 \cdot 10^{-3}$
2	$T < 333$	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	333–370	$3 \cdot 10^{-4}$	370–439	$1{,}7 \cdot 10^{-3}$	439–492	$3 \cdot 10^{-4}$	$T > 492$	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$
3	$T < 320$	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$	320–367	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$	367–436	$1{,}45 \cdot 10^{-3}$	436–491	$2 \cdot 10^{-4}$	$T > 491$	$2{,}6 \cdot 10^{-3}$
4	—	—	$T < 342$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	342–393	$5 \cdot 10^{-5}$	393–488	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$	$T > 488$	$9 \cdot 10^{-4}$
5	$T < 316$	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	316–369	$2{,}8 \cdot 10^{-4}$	369–433	$1{,}39 \cdot 10^{-3}$	433–490	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$	$T > 490$	$2{,}4 \cdot 10^{-4}$



Figur 2
Temperaturabhängigkeit der verbotenen Zone verschiedener Antimonsulfide (1-$Sb_{1,96}S_{3,04}$, 2-$Sb_{2,01}S_{2,99}$, 3-$Sb_{1,98}S_{3,02}$, 4-$Sb_{1,91}S_{3,09}$ und 5-$Sb_{1,97}S_{3,03}$).

Sowohl die aus den Elementen erschmolzenen, zonengereinigten, wie auch die über die Gasphase umgelagerten Kristalle weisen fünf unterschiedliche Temperaturbereiche der Aenderung der verbotenen Zone ΔE auf.

Die Aenderung von $d(\Delta E)/dT$ kann mit den zwei Phasenübergängen in den Temperaturbereichen (311–384 K) und (393–494 K) verbunden sein [4–6, 8, 9]. Die Temperaturbereiche und die Resultate der Aenderung der verbotenen Zone unserer Präparate sind in Tabelle 3 dargestellt.

Mit zunehmender Abweichung von der Stöchiometrie und mit der Vergrösserung des Fremdatomgehaltes der Kristalle nimmt $d(\Delta E)/dT$ ab; der Temperaturbereich der Phasenübergänge wird breiter und verschiebt sich zu tieferen Temperaturen, wie dies die Aenderung von ΔE bei Probe 4 deutlich zeigt. Aus der Aenderung des Temperaturkoeffizienten der verbotenen Zone lassen sich also auch Aussagen über die Qualität der untersuchten Antimonsulfidproben erhalten.

LITERATUR

[1] W. Hofmann, Zeitschr. Kristallographie *86*, 225 (1933).
[2] S. Sčavnićar, Zeitschr. Kristallographie *114*, 85 (1960).
[3] P. Bayliss und W. Nowacki, Zeitschr. Kristallographie *135*, 308 (1971).
[4] A. Orliukas, J. Grigas und N. N. Mozgova, Liet.fiz.rink. *XV*, 637 (1975).

[5] J. Grigas, J. Meshkouskas und A. Orliukas, Phys.Stat.Sol. (a) *37*, K 39 (1976).
[6] A. Orliukas und J. Grigas, Zeitschr. Kristallographie *19*, 880 (1974).
[7] P. Bohac und P. Kaufmann, Mat.Res.Bull. *10*, 613 (1975).
[8] J. Grigas und A. Karpus, Fiz.tverd.Tela, *2*, 2882 (1967).
[9] K. A. Verchovskaya, J. Grigas und V. M. Fridkin, Fiz.tverd.Tela, *10*, 2015 (1968).