Phasenumwandlung in AgSbS_2 Kristallen

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

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-114894

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

Phasenumwandlung in $AgSbS_2$ Kristallen

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

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

und **K. Girgis**

Institut für Kristallographie, ETH Zürich, CH 8092 Zürich, Schweiz

(28. 7. 77)

Abstract. Our investigations on synthetic crystals, concerning crystal-structure, thermoanalytical measurements (DTA) and the change of the energy gap in the temperature range of 230–750 K have given the following results:

Up to 653 K the elementary-cell of $AgSbS_2$ contains 8 formula units of the symmetry C^3_{2h}-A2/m or Aa with the lattice-constants:

$$a = 13{,}2269 \pm 0{,}0013\ \text{Å} \qquad b = 4{,}4112 \pm 0{,}0005\ \text{Å},$$
$$c = 12{,}8798 \pm 0{,}0011\ \text{Å}, \qquad \beta = 98{,}48 \pm 0{,}01°.$$

A phase change from monoclinic to cubic can be detected between 653–676 K. The lattice-constant of the face-centered cubic elementary-cell is $5{,}6514 \pm 0{,}0005$ Å. At 300 K $\Delta E = 1{,}73$ eV. The temperature coefficients of ΔE are $k_1 = -1{,}96.10^{-3}$ eV/deg for temperatures $T < 653$ K, $k_2 = 1{,}58.10^{-4}$ eV/deg in the region of $653 < T < 676$ K and $k_3 = -4{,}95.10^{-4}$ eV/deg for $T > 676$ K. The melting point of $AgSbS_2$ is $= 785 \pm 2$ K.

Die Kristallstruktur von natürlichen $AgSbS_2$ (Miargyrite) Kristallen bei Zimmertemperatur ist bekannt [1, 2]. Die Elementarzelle enthält 8 Formeleinheiten. Die Raumgruppe wurde als C^3_{2h}-A2/m [1] angegeben, hingegen nennt [2] eher Cc. Die Gitterkonstanten betragen:

$$a = 12{,}862 \pm 0{,}013\ \text{Å}, \qquad b = 4{,}411 \pm 0{,}0004\ \text{Å}$$
$$c = 13{,}220 \pm 0{,}01\ \text{Å} \quad \text{und}\ \beta = 98{,}38' \pm 0{,}5' \quad [2]$$

Bei 653 K wurde in $AgSbS_2$ Kristallen eine Phasenumwandlung α- $AgSbS_2 \rightarrow \beta$-$AgSbS_2$ beobachtet [3]. Die Hochtemperatur-Modifikation von $AgSbS_2$-Kristallen ist kubisch mit der Gitterkonstante $a = 5{,}647 \pm 0{,}003$ Å [4].

In dieser Arbeit wurden künstliche $AgSbS_2$-Kristalle untersucht. Zur Herstellung wurden Silber (99,99%), Schwefel (99,999%) und Sb_2S_3 (Antimonit)-Pulver verwendet. Die chemische Analyse hat gezeigt, dass Antimonit-Pulver stöchiometrisch zusammengesetzt ist. Sein spektroanalytisch bestimmter Gehalt an Fremdelementen beträgt:

$$As = 10^{-2}\%, \quad Cu = 3.10^{-3}\%, \qquad Mn = 10^{-4}\%,$$
$$Mg = 10^{-3}\%, \quad Pb = 2.10^{-3}\% \ \text{and}\ Fe = 5.10^{-3}\%.$$

Die drei Ausgangskomponenten wurden im stöchiometrischen Verhältnis zusam-

mengeschmolzen und aus der Schmelze nach Bridgman $AgSbS_2$ Kristalle hergestellt. Diese Kristalle wurden thermoanalytisch (Differential-Thermoanalyse, DTA) und röntgenographisch untersucht.

Die DTA ergab einen Schmelzpunkt der untersuchten Proben von 785 ± 2 K. Zusätzlich wurden thermoanalytische Effekte mit dem Start bei 653 ± 2 K beobachtet. Die Temperatur dieser Ausschläge stimmt gut mit derjenigen der Phasenumwandlung α-$AgSbS_2 \rightarrow \beta$-$AgSbS_2$ überein.

Die röntgenographischen Untersuchungen der α-$AgSbS_2$ und β-$AgSbS_2$ Modifikationen wurden mit Jagodzinski-, ($CuK_{\alpha 1}$, Si als Eichsubstanz), Guinier-de-Wolff, Hochtemperatur-Kameras und Pulverdiffraktometer durchgeführt. Die Pulverdaten von α-$AgSbS_2$-Kristallen sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Gitterkonstanten betragen nach unseren Messungen:

$$a = 13{,}2269 \pm 0{,}0013\ \text{Å}, \quad b = 4{,}4112 \pm 0{,}0005\ \text{Å},$$
$$c = 12{,}8798 \pm 0{,}0011\ \text{Å und } \beta = 98{,}48 \pm 0{,}01°.$$

Tabelle 1
Die Pulverdaten von α-$AgSbS_2$-Kristallen

d, Å	I/I_1	*h*	*k*	*l*	*d*, Å	I/I_1	*h*	*k*	*l*
3,442	80	2	1	1	1,637	10	8	0	0
3,183	50	0	0	4	1,592	30	0	0	8
3,099	40	4	0	2	1,550	15	8	0	4
3,051	30	1	1	3	1,493	1	3	2	6
2,945	1	3	1	1	1,445	20	4	2	6
2,891	100	2	1	3	1,420	20	2	3	1
2,748	80	4	0	2	1,397	1	3	2	6
2,637	40	3	1	3	1,388	3	1	3	3
		4	1	1	1,374	5	8	0	4
2,265	1	5	1	1	1,357	1	2	1	9
2,222	1	1	1	5	1,342	1	4	3	1
2,204	60	0	2	0	1,332	10	4	2	6
2,179	20	6	0	0	1,313	15	8	2	0
		2	1	5	1,290	3	0	2	8
2,130	1	1	1	5	1,284	3	2	1	9
		4	0	4			5	3	1
2,113	1	2	0	6	1,268	3	8	2	4
2,101	1	5	1	3	1,251	10	4	0	10
2,076	1	3	1	5			10	1	3
		1	2	2	1,231	3	10	1	1
2,042	1	1	2	2	1,225	10	6	1	9
2,014	60	2	1	5	1,182	1	9	1	7
1,971	60	6	1	1	1,166	1	8	2	4
1,914	50	4	0	6			9	2	2
1,875	3	3	1	5	1,147	5	6	3	3
1,846	3	3	2	2	1,143	3	0	3	7
1,812	50	0	2	4	1,136	3	6	3	5
1,797	60	4	2	2	1,131	3	2	1	11
1,736	3	7	1	1	1,102	1	1	1	11
1,721	30	4	2	2	1,088	1	4	2	10
1,692	30	6	1	3	1,078	1	8	2	8
1,685	30	2	1	7	1,067	1	12	1	1
1,671	3	4	0	6	1,061	1	0	0	12
1,662	20	6	1	5					

Tabelle 2
Die Pulverdaten von β-$AgSbS_2$-Kristallen

d, Å	I/I_1	h	k	l
3,266	100	1	1	1
2,826	100	2	0	0
1,998	100	2	2	0
1,703	80	3	1	1
1,630	60	2	2	2
1,412	40	4	0	0
1,296	60	3	3	1
1,263	80	4	2	0
1,153	50	4	2	2
1,087	30	3	3	3

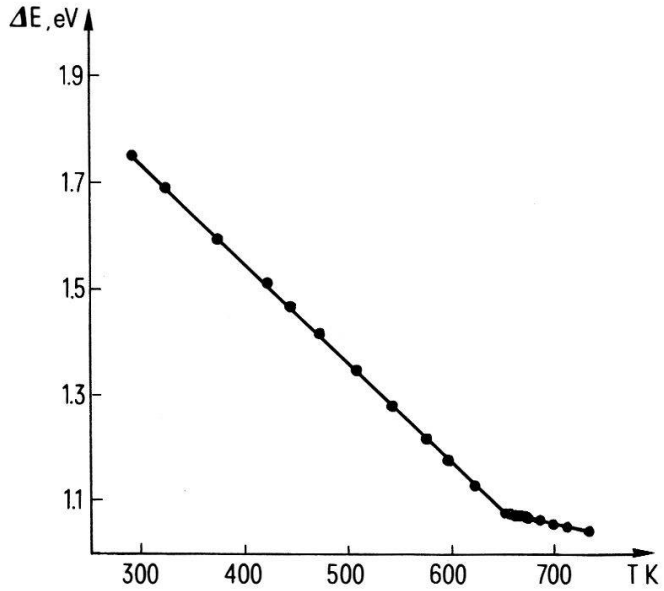
Aus den Auslöschungen geht nicht deutlich hervor, ob diese Phase zur A2/m (12), A2/a (15) oder Aa (9)-Raumgruppe gehört. Die Einkristallmessungen [2] deuten eher auf die Aa(Cc)-Raumgruppe hin. Dies stimmt mit unseren Ergebnissen gut überein. Weitere Auskünfte sind nötig für eine definitive Aussage betreffend das Vorhandensein eines Symmetriezentrums.

Bei der Abkühlung geschmolzener Proben mit einer Geschwindigkeit von 10 deg/min blieb bei Zimmertemperatur eine stabile β-$AgSbS_2$-Modifikation erhalten.

Die Resultate der röntgenographischen Untersuchungen von β-$AgSbS_2$-Proben sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die kubisch flächenzentrierte Elementarzelle von β-$AgSbS_2$-Kristallen enthält 2 Formeleinheiten. Die Gitterkonstante a beträgt 5,6514 $\pm$ 0,0005 Å vei Zimmertemperatur.

An den künstlichen $AgSbS_2$-Kristallen wurde weiter die Temperatur-abhängigkeit der vorbotenen Zone (ΔE) untersucht. Die Bestimmung von ΔE erfolgte an pulverisierten Proben aus der Aenderung der Remissionskurven im Temperaturbereich zwischen 230 – 750 K; die Temperatur wurde dabei auf 2 K stabilisiert. Die Aenderung von ΔE im untersuchten Temperaturbereich zeigt Figur 1. Bei T = 300 K



Figur 1
Aenderung der verbotenen Zone von $AgSbS_2$-Kristallen.

beträgt $\Delta E = 1{,}73$ eV. Die untersuchten Kristalle weisen drei unterschiedliche Temperaturbereiche der Aenderung ΔE auf. Die Temperaturkoeffizienten der Aenderung der verbotenen Zone $[k = d(\Delta E)/dT]$ betragen in den Bereichen $T < 653$ K $k_1 = -1{,}96.10^{-3}$ eV/deg, $653 < T < 676$ K $k_2 = -1{,}58.10^{-4}$ eV/deg und $T > 676$ K $k_3 = -4{,}95.10^{-4}$ eV/deg.

Die Resultate der röntgenographischen Untersuchungen mit Hochtemperatur-Kamera, der $d(\Delta E)/dT$ und auch der DTA-Untersuchungen zeigen, dass im Temperaturbereich $653 < T < 676$ K eine Phasenumwandlung von monoklin zu kubisch auftritt. Die Temperaturkoeffizienten k_1 bzw. k_3 charakterisieren die Aenderung ΔE der α-$AgSbS_2$ und der β-$AgSbS_2$- Modifikation.

LITERATUR

[1] A. R. Graham, Am. Minerologist *36*, 445 (1951).
[2] Ch. R. Knowles, Acta Cryst. *17*, 847 (1964).
[3] A. R. Graham, Am. Minerologist *36*, 436 (1951).
[4] S. Geller und J. H. Wernick, Acta Cryst. *12*, 46 (1959).