

# Phasenumwandlung in AgSbS<sub>2</sub> Kristallen

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

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

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

Heft 6

PDF erstellt am: **10.08.2024**

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.

## Phasenumwandlung in AgSbS<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> contains 8 formula units of the symmetry C<sub>2h</sub><sup>3</sup>-A2/m or Aa with the lattice-constants:

$$\begin{aligned} a &= 13,2269 \pm 0,0013 \text{ \AA} & b &= 4,4112 \pm 0,0005 \text{ \AA}, \\ c &= 12,8798 \pm 0,0011 \text{ \AA}, & \beta &= 98,48 \pm 0,01^\circ. \end{aligned}$$

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  $5,6514 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ . At 300 K  $\Delta E = 1,73 \text{ eV}$ . The temperature coefficients of  $\Delta E$  are  $k_1 = -1,96 \cdot 10^{-3} \text{ eV/deg}$  for temperatures  $T < 653 \text{ K}$ ,  $k_2 = 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ eV/deg}$  in the region of  $653 < T < 676 \text{ K}$  and  $k_3 = -4,95 \cdot 10^{-4} \text{ eV/deg}$  for  $T > 676 \text{ K}$ . The melting point of AgSbS<sub>2</sub> is  $785 \pm 2 \text{ K}$ .

Die Kristallstruktur von natürlichen AgSbS<sub>2</sub> (Miargyrite) Kristallen bei Zimmertemperatur ist bekannt [1, 2]. Die Elementarzelle enthält 8 Formeleinheiten. Die Raumgruppe wurde als C<sub>2h</sub><sup>3</sup>-A2/m [1] angegeben, hingegen nennt [2] eher Cc. Die Gitterkonstanten betragen:

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

Bei 653 K wurde in AgSbS<sub>2</sub> Kristallen eine Phasenumwandlung  $\alpha$ -AgSbS<sub>2</sub>  $\rightarrow$   $\beta$ -AgSbS<sub>2</sub> beobachtet [3]. Die Hochtemperatur-Modifikation von AgSbS<sub>2</sub>-Kristallen ist kubisch mit der Gitterkonstante  $a = 5,647 \pm 0,003 \text{ \AA}$  [4].

In dieser Arbeit wurden künstliche AgSbS<sub>2</sub>-Kristalle untersucht. Zur Herstellung wurden Silber (99,99%), Schwefel (99,999%) und Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Antimonit)-Pulver verwendet. Die chemische Analyse hat gezeigt, dass Antimonit-Pulver stöchiometrisch zusammengesetzt ist. Sein spektroanalytisch bestimmter Gehalt an Fremdelementen beträgt:

$$\begin{aligned} \text{As} &= 10^{-2\%}, & \text{Cu} &= 3 \cdot 10^{-3\%}, & \text{Mn} &= 10^{-4\%}, \\ \text{Mg} &= 10^{-3\%}, & \text{Pb} &= 2 \cdot 10^{-3\%} & \text{and Fe} &= 5 \cdot 10^{-3\%}. \end{aligned}$$

Die drei Ausgangskomponenten wurden im stöchiometrischen Verhältnis zusam-

mengeschmolzen und aus der Schmelze nach Bridgman  $\text{AgSbS}_2$  Kristalle hergestellt. Diese Kristalle wurden thermoanalytisch (Differential-Thermoanalyse, DTA) und röntgenographisch untersucht.

Die DTA ergab einen Schmelzpunkt der untersuchten Proben von  $785 \pm 2$  K. Zusätzlich wurden thermoanalytische Effekte mit dem Start bei  $653 \pm 2$  K beobachtet. Die Temperatur dieser Ausschläge stimmt gut mit derjenigen der Phasenumwandlung  $\alpha\text{-AgSbS}_2 \rightarrow \beta\text{-AgSbS}_2$  überein.

Die röntgenographischen Untersuchungen der  $\alpha\text{-AgSbS}_2$  und  $\beta\text{-AgSbS}_2$  Modifikationen wurden mit Jagodzinski-, ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ , Si als Eichsubstanz), Guinierde-Wolff, Hochtemperatur-Kameras und Pulverdiffraktometer durchgeführt. Die Pulverdaten von  $\alpha\text{-AgSbS}_2$ -Kristallen sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Gitterkonstanten betragen nach unseren Messungen:

$$\begin{aligned} a &= 13,2269 \pm 0,0013 \text{ \AA}, & b &= 4,4112 \pm 0,0005 \text{ \AA}, \\ c &= 12,8798 \pm 0,0011 \text{ \AA} & \text{und } \beta &= 98,48 \pm 0,01^\circ. \end{aligned}$$

Tabelle 1  
Die Pulverdaten von  $\alpha\text{-AgSbS}_2$ -Kristallen

$d, \text{ \AA}$	$I/I_1$	$h$	$k$	$l$	$d, \text{ \AA}$	$I/I_1$	$h$	$k$	$l$
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  $\beta\text{-AgSbS}_2$ -Kristallen

$d, \text{\AA}$	$I/I_1$	$h$	$k$	$l$
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

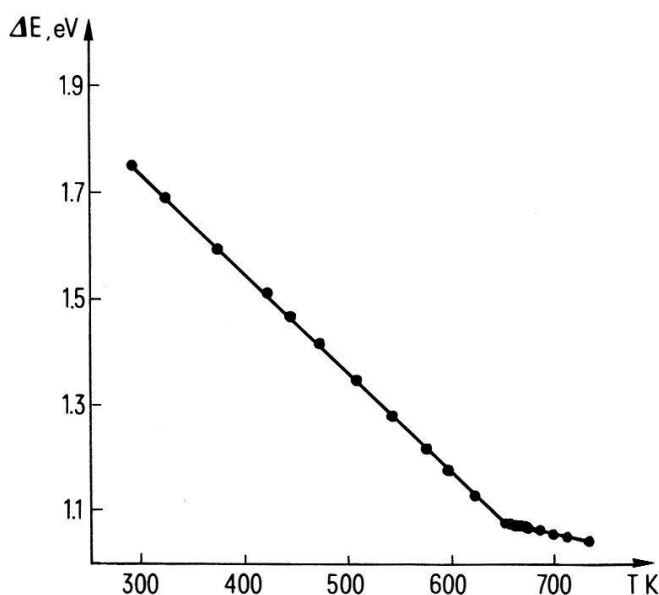
Aus den Auslöschungen geht nicht deutlich hervor, ob diese Phase zur  $A2/m$  (12),  $A2/a$  (15) oder  $Aa$  (9)-Raumgruppe gehört. Die Einkristallmessungen [2] deuten eher auf die  $Aa(Cc)$ -Raumgruppe hin. Dies stimmt mit unseren Ergebnissen gut überein. Weitere Auskünfte sind nötig für eine definitive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

Bei der Abkühlung geschmolzener Proben mit einer Geschwindigkeit von 10 deg/min blieb bei Zimmertemperatur eine stabile  $\beta\text{-AgSbS}_2$ -Modifikation erhalten.

Die Resultate der röntgenographischen Untersuchungen von  $\beta\text{-AgSbS}_2$ -Proben sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die kubisch flächenzentrierte Elementarzelle von  $\beta\text{-AgSbS}_2$ -Kristallen enthält 2 Formeleinheiten. Die Gitterkonstante  $a$  beträgt  $5,6514 \pm 0,0005 \text{ \AA}$  bei Zimmertemperatur.

An den künstlichen  $\text{AgSbS}_2$ -Kristallen wurde weiter die Temperatur-abhängigkeit der verbotenen Zone ( $\Delta E$ ) untersucht. Die Bestimmung von  $\Delta E$  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  $\Delta E$  im untersuchten Temperaturbereich zeigt Figur 1. Bei  $T = 300 \text{ K}$



Figur 1  
Aenderung der verbotenen Zone von  $\text{AgSbS}_2$ -Kristallen.

beträgt  $\Delta E = 1,73$  eV. Die untersuchten Kristalle weisen drei unterschiedliche Temperaturbereiche der Änderung  $\Delta E$  auf. Die Temperaturkoeffizienten der Änderung der verbotenen Zone [ $k = d(\Delta E)/dT$ ] betragen in den Bereichen  $T < 653$  K  $k_1 = -1,96 \cdot 10^{-3}$  eV/deg,  $653 < T < 676$  K  $k_2 = -1,58 \cdot 10^{-4}$  eV/deg und  $T > 676$  K  $k_3 = -4,95 \cdot 10^{-4}$  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 Änderung  $\Delta E$  der  $\alpha$ -AgSbS<sub>2</sub> und der  $\beta$ -AgSbS<sub>2</sub>- Modifikation.

#### LITERATUR

- [1] A. R. GRAHAM, Am. Mineralogist 36, 445 (1951).
- [2] Ch. R. KNOWLES, Acta Cryst. 17, 847 (1964).
- [3] A. R. GRAHAM, Am. Mineralogist 36, 436 (1951).
- [4] S. GELLER und J. H. WERNICK, Acta Cryst. 12, 46 (1959).