

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 50 (1977)
Heft: 6

Artikel: Phasenumwandlung in AgSbS₂ Kristallen
Autor: Bohac, P. / Orliukas, A. / Gäumann, A.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-114894>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 02.04.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://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_{2h}^3 -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 ΔE 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_2 is $= 785 \pm 2 \text{ K}$.

Die Kristallstruktur von natürlichen AgSbS_2 (Miargyrite) Kristallen bei Zimmertemperatur ist bekannt [1, 2]. Die Elementarzelle enthält 8 Formeleinheiten. Die Raumgruppe wurde als C_{2h}^3 -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_2 Kristallen eine Phasenumwandlung α - $\text{AgSbS}_2 \rightarrow \beta$ - AgSbS_2 beobachtet [3]. Die Hochtemperatur-Modifikation von AgSbS_2 -Kristallen ist kubisch mit der Gitterkonstante $a = 5,647 \pm 0,003 \text{ \AA}$ [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:

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

Die drei Ausgangskomponenten wurden im stöchiometrischen Verhältnis zusam-

mengeschmolzen und aus der Schmelze nach Bridgman 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 $\alpha\text{-AgSbS}_2 \rightarrow \beta\text{-AgSbS}_2$ 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

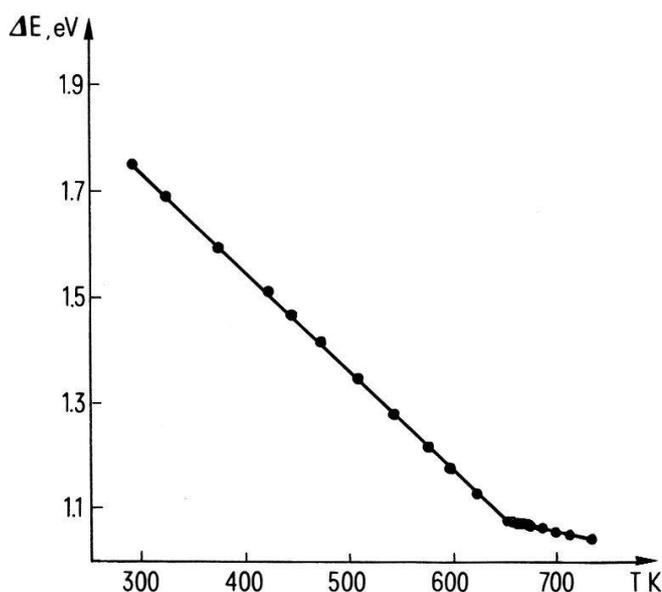
Aus den Auslöschungen geht nicht deutlich hervor, ob diese Phase zur $A2/m$ (12), $A2/a$ (15) oder Aa (9)-Raumgruppe gehört. Die Einkristallmessungen [2] deuten eher auf die $Aa(Cc)$ -Raumgruppe hin. Dies stimmt mit unseren Ergebnissen gut überein. Weitere Auskünfte sind nötig für eine definitive Aussage 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 AgSbS_2 -Kristallen wurde weiter die Temperatur-abhängigkeit der verbotenen 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 $T = 300 \text{ K}$



Figur 1
Aenderung der verbotenen Zone von AgSbS_2 -Kristallen.

beträgt $\Delta E = 1,73$ eV. Die untersuchten Kristalle weisen drei unterschiedliche Temperaturbereiche der Änderung ΔE 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 ΔE der α -AgSbS₂ und der β -AgSbS₂- 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).