

**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta

**Band:** 50 (1977)

**Heft:** 6

**Artikel:** Anomalien der Verbotenen Zone von Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Kristallen

**Autor:** Gäumann, A. / Orliukas, A. / Bohac, P.

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-114889>

#### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. 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. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

#### **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. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

#### **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. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 16.01.2026

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://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  $\Delta X \leq 0,02 \text{ \AA}$ : 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  $D_2^{16}h$ -Pbnm oder  $C_2^9v$ -Pbn2<sub>1</sub> [2]. Die Autoren [1, 2] besassen keine Resultate über pyroelektrische Effekte;  $Sb_2S_3$  wurde der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $D_2^{16}h$  zugewiesen. Die Werte der Gitterkonstanten ändern im Bereich:  $a = 11,20$ – $11,25 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,28$ – $11,33 \text{ \AA}$  und  $c = 3,83$ – $3,84 \text{ \AA}$  [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: 99,999%; S: 99,99%) geschmolzen, anschliessend bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten zonen gereinigte 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 Abweichung von 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	
1	nach Zonenreinigung mit Geschwindigkeit 10 mm/h	3 · 10 <sup>-2</sup>	3 · 10 <sup>-3</sup>	2 · 10 <sup>-4</sup>	5 · 10 <sup>-3</sup>	—	3 · 10 <sup>-4</sup>	3 · 10 <sup>-4</sup>	5 · 10 <sup>-3</sup>	3 · 10 <sup>-3</sup>
	nach Zonenreinigung mit Geschwindigkeit 30 mm/h	2 · 10 <sup>-2</sup>	5 · 10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	5 · 10 <sup>-3</sup>	—	3 · 10 <sup>-3</sup>	2 · 10 <sup>-3</sup>	5 · 10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>
2	nach Zonenreinigung mit Geschwindigkeit 20 mm/h	2 · 10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	3 · 10 <sup>-4</sup>	3 · 10 <sup>-3</sup>	—	2 · 10 <sup>-3</sup>	3 · 10 <sup>-4</sup>	3 · 10 <sup>-3</sup>	5 · 10 <sup>-3</sup>
	Ausfällung aus wässrigen Lösungen aus Gasphase	2 · 10 <sup>-2</sup>	3 · 10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	2 · 10 <sup>-3</sup>	—	10 <sup>-2</sup>	3 · 10 <sup>-3</sup>	2 · 10 <sup>-3</sup>	7 · 10 <sup>-3</sup>
3	nach Zonenreinigung mit Geschwindigkeit 20 mm/h	2 · 10 <sup>-2</sup>	3 · 10 <sup>-3</sup>	2 · 10 <sup>-4</sup>	5 · 10 <sup>-3</sup>	—	3 · 10 <sup>-3</sup>	3 · 10 <sup>-4</sup>	5 · 10 <sup>-3</sup>	3 · 10 <sup>-3</sup>
	Ausfällung aus wässrigen Lösungen aus Gasphase	2 · 10 <sup>-2</sup>	3 · 10 <sup>-3</sup>	2 · 10 <sup>-4</sup>	7 · 10 <sup>-3</sup>	3 · 10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-2</sup>	7 · 10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	2 · 10 <sup>-3</sup>
4	nach Zonenreinigung mit Geschwindigkeit 20 mm/h	2 · 10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	3 · 10 <sup>-4</sup>	3 · 10 <sup>-3</sup>	—	2 · 10 <sup>-3</sup>	3 · 10 <sup>-4</sup>	3 · 10 <sup>-3</sup>	5 · 10 <sup>-3</sup>
	Ausfällung aus wässrigen Lösungen aus Gasphase	2 · 10 <sup>-2</sup>	3 · 10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	5 · 10 <sup>-3</sup>	7 · 10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	7 · 10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	2 · 10 <sup>-3</sup>
5	nach Zonenreinigung mit Geschwindigkeit 20 mm/h	2 · 10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	3 · 10 <sup>-4</sup>	3 · 10 <sup>-3</sup>	—	2 · 10 <sup>-3</sup>	3 · 10 <sup>-4</sup>	3 · 10 <sup>-3</sup>	5 · 10 <sup>-3</sup>
	Ausfällung aus wässrigen Lösungen aus Gasphase	2 · 10 <sup>-2</sup>	3 · 10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	5 · 10 <sup>-3</sup>	7 · 10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	7 · 10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	2 · 10 <sup>-3</sup>

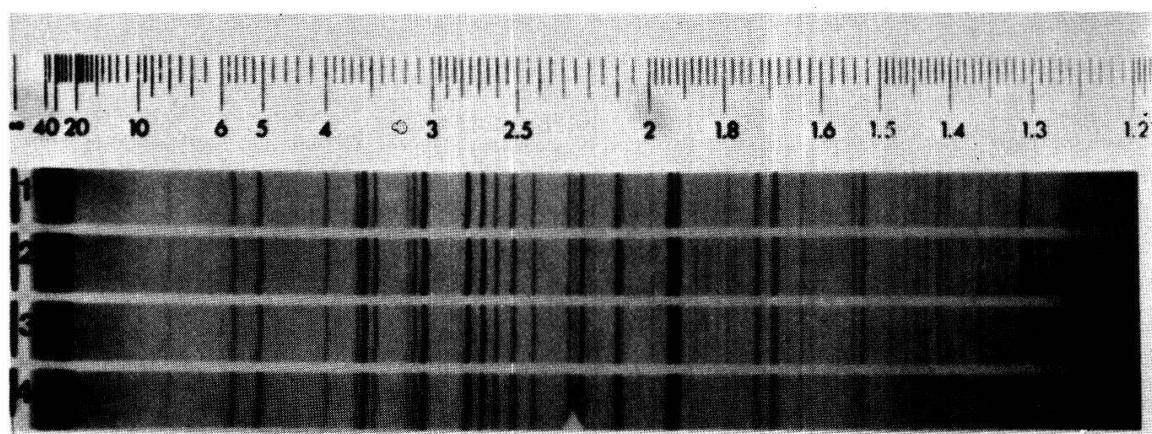
Tabelle 2  
Chemische Analyse und DTA-Resultate der untersuchten Präparate

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

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):  $a = 11,24 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,31 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,83 \pm 0,01 \text{ \AA}$ . Die Änderung der Gitterkonstanten in Abhängigkeit vom Fremdatomgehalt und der stöchiometrischen Abweichung der untersuchten Kristalle beträgt  $\Delta x \leq 0,02 \text{ \AA}$  und befindet sich im Bereich der von verschiedenen Autoren bestimmten Werte [1-3]. Dies zeigt, dass diese Messungen an Kristallen unterschiedlichen Reinheitsgrades vorgenommen wurden.

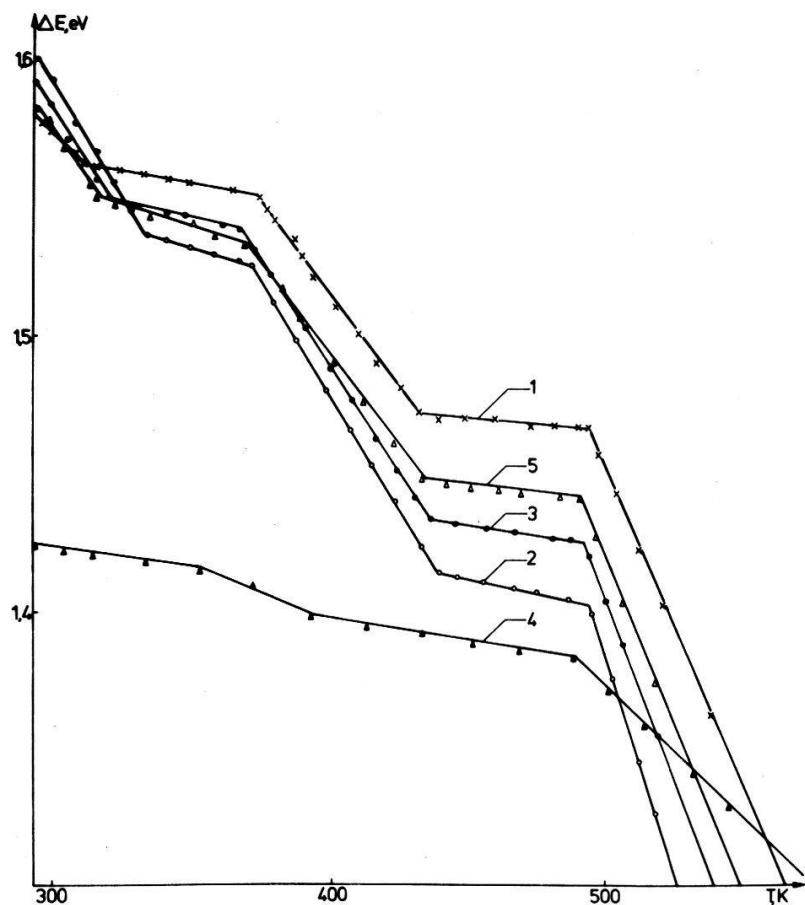
An den verschiedenen Kristallen untersuchten wir die Temperaturabhängigkeit der verbotenen Zone ( $\Delta E$ ). Die Bestimmung von  $\Delta E$  erfolgt an pulverisierten Proben im Temperaturbereich zwischen 290 K bis 570 K aus der Änderung der Remissionskurven (Fig. 2); die Temperatur wurde dabei auf  $\pm 5 \text{ K}$  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 Änderung der verbotenen Zone in den untersuchten Kristallen

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



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 Änderung der verbotenen Zone  $\Delta E$  auf.

Die Änderung 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 Änderung 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 Änderung von  $\Delta E$  bei Probe 4 deutlich zeigt. Aus der Änderung 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. ŠČAVNIČAR, 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).