

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

**Artikel:** Phasenumwandlung in AgSbS<sub>2</sub> 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 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:** 17.01.2026

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

# Phasenumwandlung in $\text{AgSbS}_2$ Kristallen

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

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

und K. Grgis

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  $\text{AgSbS}_2$  contains 8 formula units of the symmetry  $\text{C}_{2h}^3\text{-A}2/\text{m}$  or  $\text{Aa}$  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  $\text{AgSbS}_2$  is  $= 785 \pm 2 \text{ K}$ .

Die Kristallstruktur von natürlichen  $\text{AgSbS}_2$  (Miargyrite) Kristallen bei Zimmertemperatur ist bekannt [1, 2]. Die Elementarzelle enthält 8 Formeleinheiten. Die Raumgruppe wurde als  $\text{C}_{2h}^3\text{-A}2/\text{m}$  [1] angegeben, hingegen nennt [2] eher  $\text{Cc}$ . 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  $\text{AgSbS}_2$  Kristallen eine Phasenumwandlung  $\alpha\text{-AgSbS}_2 \rightarrow \beta\text{-AgSbS}_2$  beobachtet [3]. Die Hochtemperatur-Modifikation von  $\text{AgSbS}_2$ -Kristallen ist kubisch mit der Gitterkonstante  $a = 5,647 \pm 0,003 \text{ \AA}$  [4].

In dieser Arbeit wurden künstliche  $\text{AgSbS}_2$ -Kristalle untersucht. Zur Herstellung wurden Silber (99,99%), Schwefel (99,999%) und  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (Antimonit)-Pulver verwendet. Die chemische Analyse hat gezeigt, dass Antimonit-Pulver stöchiometrisch zusammengesetzt ist. Sein spektroanalytisch bestimmter Gehalt an Fremdelementen beträgt:

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

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), Guinier-de-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:

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

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

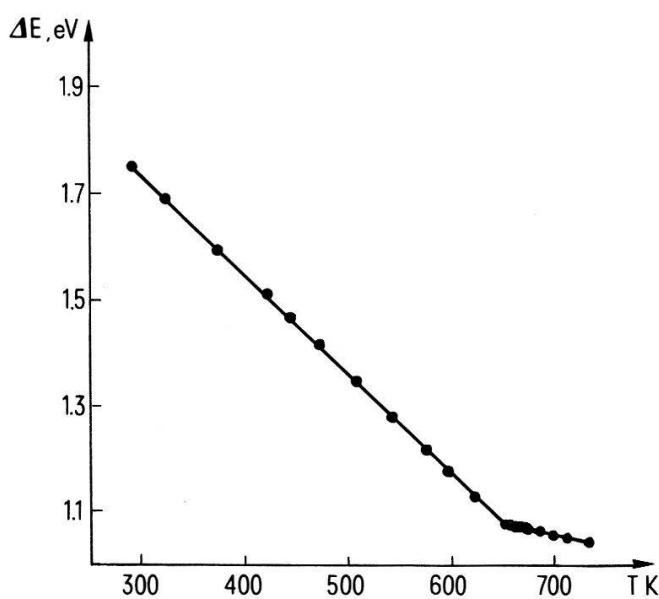
Aus den Auslöschen geht nicht deutlich hervor, ob diese Phase zur A2/m (12), A2/a (15) oder Aa (9)-Raumgruppe gehört. Die Einkristallmessungen [2] deuten eher auf die Aa(Cc)-Raumgruppe hin. Dies stimmt mit unseren Ergebnissen gut überein. Weitere Auskünfte sind nötig für eine definitive Aussage betreffend 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 Änderung der Remissionskurven im Temperaturbereich zwischen 230–750 K; die Temperatur wurde dabei auf 2 K stabilisiert. Die Änderung von  $\Delta E$  im untersuchten Temperaturbereich zeigt Figur 1. Bei  $T = 300 \text{ K}$



Figur 1  
Änderung 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. 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).