

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

四元硒化合物 $\text{MnAgBi}_3\text{Se}_6$ 、 $\text{MnAgSb}_3\text{Se}_6$ 與
 $\text{Fe}_2\text{Ag}_5\text{Sb}_{13}\text{Se}_{24}$ 的合成、結構與物性分析



Synthesis and Characterization of New Quaternary Selenides :

$\text{MnAgBi}_3\text{Se}_6$, $\text{MnAgSb}_3\text{Se}_6$ and $\text{Fe}_2\text{Ag}_5\text{Sb}_{13}\text{Se}_{24}$

指導教授：李積琛 博士

研究生：鄭乃倫

中華民國九十七年七月

四元硒化合物 $\text{MnAgBi}_3\text{Se}_6$ 、 $\text{MnAgSb}_3\text{Se}_6$ 與
 $\text{Fe}_2\text{Ag}_5\text{Sb}_{13}\text{Se}_{24}$ 的合成、結構與物性分析

Synthesis and Characterization of New Quaternary Selenides :

$\text{MnAgBi}_3\text{Se}_6$, $\text{MnAgSb}_3\text{Se}_6$ and $\text{Fe}_2\text{Ag}_5\text{Sb}_{13}\text{Se}_{24}$

研究生：鄭乃倫

Student : Nei - Lun Cheng

指導教授：李積琛 博士

Advisor : Chi - Shen Lee



A Dissertation
Submitted to Institute of Applied Chemistry
National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master of Science
In

Applied Chemistry

July 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年七月

四元硒化合物 $\text{MnAgBi}_3\text{Se}_6$, $\text{MnAgSb}_3\text{Se}_6$ 與

$\text{Fe}_2\text{Ag}_5\text{Sb}_{13}\text{Se}_{24}$ 的合成、結構與物性分析

學生：鄭乃倫

指導教授：李積琛 博士

國立交通大學應用化學研究所 碩士班

摘要

本論文研究成功地以固態燒結法在1023K下合成出具有礦物 Benjaminite 結構之新四元硒化合物 $\text{MnAgBi}_3\text{Se}_6$ 、 $\text{MnAgSb}_3\text{Se}_6$ 與 $\text{Fe}_2\text{Ag}_5\text{Sb}_{13}\text{Se}_{24}$ 。利用單晶繞射儀收集三種化合物的繞射點，解析得空間群為 Cm 。 $\text{MnAgBi}_3\text{Se}_6$ 晶胞常數為 $a = 13.479(3) \text{ \AA}$, $b = 4.1007(8) \text{ \AA}$, $c = 21.150(4) \text{ \AA}$, $\beta = 104.10(3)^\circ$ ($Z = 4$) , $R1/wR2 = 0.0327/0.0621$ 。 $\text{MnAgSb}_3\text{Se}_6$ 晶胞常數為 $a = 13.395(3) \text{ \AA}$, $b = 4.0534(8) \text{ \AA}$, $c = 20.775(4) \text{ \AA}$, $\beta = 102.96(3)^\circ$ ($Z = 4$) , $R1/wR2 = 0.0384/0.0886$ 。 $\text{Fe}_2\text{Ag}_5\text{Sb}_{13}\text{Se}_{24}$ 晶胞常數為 $a = 13.490(3) \text{ \AA}$, $b = 4.0972(8) \text{ \AA}$, $c = 20.763(4) \text{ \AA}$, $\beta = 102.42(3)^\circ$ ($Z = 1$) , $R1/wR2 = 0.0345/0.0866$ 。 $\text{MnAgBi}_3\text{Se}_6$ 在300K電阻率約為 $87.5 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$; $\text{MnAgSb}_3\text{Se}_6$ 為 $130.7 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$; $\text{Fe}_2\text{Ag}_5\text{Sb}_{13}\text{Se}_{24}$ 為 $1.2638 \times 10^{-2} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$, 三種化合物的電阻率皆是隨溫度上升而下降的半導體行為。UV-VIS 反射式吸收光譜得知半導體能距皆小於 0.62 eV 。由 Seebeck 係數量測得知化合物 $\text{Fe}_2\text{Ag}_5\text{Sb}_{13}\text{Se}_{24}$ 為 P 型半導體，在溫度 320K 時係數為 $398 \mu \text{ V/K}$ 。磁性量測顯示 $\text{MnAgBi}_3\text{Se}_6$ 與 $\text{MnAgSb}_3\text{Se}_6$ 為順磁性， $\text{Fe}_2\text{Ag}_5\text{Sb}_{13}\text{Se}_{24}$ 在 350K 以下皆具鐵磁性。TB-LMTO 法電子自旋極化 (spin-polarized) 理論計算顯示反鐵磁性的 $\text{MnAgBi}_3\text{Se}_6$ 與 $\text{MnAgSb}_3\text{Se}_6$ 、鐵磁性的 $\text{Fe}_2\text{Ag}_5\text{Sb}_{13}\text{Se}_{24}$ 皆較非磁性 (nonmagnetic) 計算結果穩定。

Synthesis and Characterization of New Quaternary Selenides

MnAgBi₃Se₆, MnAgSb₃Se₆ and Fe₂Ag₅Sb₁₃Se₂₄

Student : Nei-Lun Cheng

Adviser : Dr. Chi-Shen Lee

Department of Applied Chemistry, National Chiao-Tung University

Hsinchu(300), Taiwan

Abstract

Three new quaternary selenides MnAgBi₃Se₆, MnAgSb₃Se₆, and Fe₂Ag₅Sb₁₃Se₂₄ were prepared by directly reacting the elements in stoichiometric ratios at 1023K. Their structures have been determined by single-crystal X-ray diffraction. All phases are isostructural to the Benjaminitite type. MnAgBi₃Se₆, MnAgSb₃Se₆ and Fe₂Ag₅Sb₁₃Se₂₄ crystallize in the monoclinic space group *Cm* with $a = 13.479(3) \text{ \AA}$, $b = 4.1007(8) \text{ \AA}$, $c = 21.150(4) \text{ \AA}$, $\beta = 104.10(3)^\circ$ ($Z = 4$), $R1/ wR2 = 0.0327/0.0621$, $a = 13.395(3) \text{ \AA}$, $b = 4.0534(8) \text{ \AA}$, $c = 20.775(4) \text{ \AA}$, $\beta = 102.96(3)^\circ$ ($Z = 4$), $R1/ wR2 = 0.0384/0.0886$ and $a = 13.490(3) \text{ \AA}$, $b = 4.0972(8) \text{ \AA}$, $c = 20.763(4) \text{ \AA}$, $\beta = 102.42(3)^\circ$ ($Z = 1$), $R1/ wR2 = 0.0345/0.0866$, respectively. The room temperature resistivity of MnAgBi₃Se₆, MnAgSb₃Se₆ and Fe₂Ag₅Sb₁₃Se₂₄ are 87.5, 130.7 and $1.2638 \times 10^{-2} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$, respectively. For all compounds, the resistivity decrease with increasing temperature, indicative of semiconducting behaviors. UV-Visible absorption measurements show that the band gaps of all phases are lower than 0.62 eV. Seebeck coefficient of Fe₂Ag₅Sb₁₃Se₂₄ is 398 $\mu \text{V/K}$ at 320 K, exhibiting p-type semiconductor. Temperature dependence susceptibilities measurements indicate paramagnetic property for MnAgBi₃Se₆ and MnAgSb₃Se₆ and ferromagnetic property for Fe₂Ag₅Sb₁₃Se₂₄ below 350K. Band structure

calculations using TB-LMTO method show that the calculations with spin-polarized models are more stable than the nonmagnetic models.



致謝

經過兩年的扎根與投入，終於完成了碩士論文，研究所生涯也將畫下句點。回顧這過程有苦有樂，一路走到現在要感謝許多人的幫助與指引，使我如今對學術知識與研究態度能有所充實與成長。

首先，我要感謝我的指導教授李積琛老師，對學生總是用心的指導與提點實驗的每個環節，嚴謹的研究態度與觀察事物的敏銳深深地影響我對學術研究的認知，原來可以是門藝術也可以很精采與更多想像。還有感謝口試委員許火順老師、陳登銘老師與王念夏老師對此篇論文的指導與建議，使論文能夠更為完整。

接下來一定要感謝實驗室的大家，最有學術幽默真的很好笑的師兄、尊敬您方式較特別因為親切的阿伯、最有大哥風範加很可愛的阿泰哥、很學術氣息的明誠學長、最關心別人又帥氣的優質男呆呆、帶頭歇斯底里Meeting症候群小狐狸學長、容易緊張到出神入化至可以幫助別人的阿明、聲音很有穿透力的盈真、科二人脈最廣的阿娥、心宅人不宅的堅定宅男又很諧星的翔翔、犧牲自己讓實驗室熱絡的達達、常找我去降低膽固醇但膝蓋要小心的香蕉。你們總是帶領著我、幫助我、給我力量與勇氣，你們都是我學習的對象。這兩年不論學業或生活都有你們的陪伴，缺少了你們就一定不完整，與你們的回憶是無可取代的，謝謝你們給我這兩年的回憶只有美好的。還有感謝一起在新竹的王道、小魚、建斌、廖ken、DT、翔哥和Jill，有你們在我才能偶爾抽離現在回到過去至南部，如此幫助我理清楚現在的一切與初衷。也要感謝不離不棄的室友，唐牛、欣恩與丞志，在宿舍生活的幫忙與陪伴。謝謝所有幫助過我的人，也祝福你們一切順心。

最後要感謝我的家人，給我絕對的自由與空間，一直以來無止盡的支持與信任，希望現在我不會令你們失望，謝謝你們。

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
謝致.....	IV
目錄.....	V
表目錄.....	VII
圖目錄.....	VIII
第一章 緒論.....	1
1-1 研究源起.....	1
1-2 物理性質簡介.....	4
第二章 實驗方法.....	8
2-1 反應試劑.....	8
2-2 合成.....	8
2-3 純化條件.....	9
2-4 產物鑑定.....	15
2-5 晶體結構分析.....	15
2-6 X光吸收光譜.....	16
2-7 電子結構理論計算.....	16
2-8 熱分析.....	16
2-9 反射式吸收光譜.....	17
2-10 磁化率量測.....	17
2-11 電導係數及 Thermopower 係數測量.....	17
第三章 結果與討論.....	19
3-1 單晶結構解析過程.....	19
3-2 晶體結構描述.....	24

3-3	X光吸收光譜量測結果.....	37
3-4	熱分析量測結果.....	38
3-5	電導係數及 Thermopower 係數量測結果.....	39
3-6	反射式吸收光譜量測結果.....	42
3-7	磁化率量測結果.....	43
3-8	電子結構分析.....	47
	第四章 總結.....	56
	參考文獻.....	57
	附錄 反應列表.....	61



表目錄

表 3-1	各陽離子位置之電子密度比較表.....	20
表 3-2	Fe-Ag-Sb-Se 晶體選擇填佔之陽離子總價數比較.....	22
表 3-3	晶體結構資料表.....	27
表 3-4	MnAgBi ₃ Se ₆ 化合物的原子位置與熱參數值($\text{\AA}^2 \times 10^3$).....	28
表 3-5	MnAgSb ₃ Se ₆ 化合物的原子位置與熱參數值($\text{\AA}^2 \times 10^3$)....	29
表 3-6	Fe ₂ Ag ₅ Sb ₁₃ Se ₂₄ 化合物的原子位置與熱參數值($\text{\AA}^2 \times 10^3$).	30
表 3-7	MnAgBi ₃ Se ₆ 化合物中各原子的非均向熱參數值.....	31
表 3-8	MnAgSb ₃ Se ₆ 化合物中各原子的非均向熱參數值.....	32
表 3-9	Fe ₂ Ag ₅ Sb ₁₃ Se ₂₄ 化合物中各原子的非均向熱參數值.....	33
表 3-10	選擇 MnAgBi ₃ Se ₆ 化合物中各陰陽離子的鍵長.....	34
表 3-11	選擇 MnAgSb ₃ Se ₆ 化合物中各陰陽離子鍵長.....	35
表 3-12	選擇 Fe ₂ Ag ₅ Sb ₁₃ Se ₂₄ 化合物中各陰陽離子的鍵長.....	36
表 3-13	各化合物之 X-ray absorption edge 比較.....	37
表 3-14	MnAgBi ₃ Se ₆ 之理論計算模型.....	49
表 3-15	自旋極化理論計算結果之磁矩與總能量整理.....	52
表 3-16	Fe ₂ Ag ₅ Sb ₁₃ Se ₂₄ 之理論計算模型.....	55

圖目錄

圖 1-1 熱電轉換示意圖.....	2
圖 1-2 a. $\text{Ag}_3\text{Bi}_7\text{S}_{12}$ 。 b. $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$ 一維磁性結構.....	3
圖 1-3 各種磁性物質內部磁矩之排列示意圖。 a. 一般順磁性無外加磁場。 b. 一般順磁性外加磁場下之磁化。 c. 鐵磁性。 d. 反鐵磁性。 e. 鐵滲氧磁性.....	6
圖 1-4 a. 理想 Curie's law 之磁化率與絕對溫度的分布關係。 b. Curie-Weiss law 表示不同磁性之磁化率倒數與絕對溫度的線性關係.....	7
圖 2-1 “ $\text{MnAgSb}_3\text{Se}_6$ ” 的 TGA 圖譜.....	10
圖 2-2 $\text{MnAgSb}_3\text{Se}_6$ 之粉末繞射圖。紅色為理論繞射圖，黑色為實驗繞射圖譜.....	11
圖 2-3 管狀爐分離結果之粉末繞射鑑定圖。 a. MnSe , b. Ag , c. $\text{Ag}_{0.86}\text{Sb}_{0.14}$, 900°C -top 為 Sb_2Se_3	12
圖 2-4 $\text{Fe}_2\text{Ag}_5\text{Sb}_{13}\text{Se}_{24}$ 之粉末繞射圖。紅色為理論繞射圖，黑色為實驗繞射圖譜.....	13
圖 2-5 Mn-Ag-Bi-Se 粉末繞射圖。紅色為晶體結構理論計算粉末繞射圖。黑色為公式(1)之八種比例的實驗繞射圖.....	13
圖 2-6 $\text{MnAgBi}_3\text{Se}_6$ 之粉末繞射圖。紅色為理論繞射圖，黑色為實驗繞射圖譜.....	14
圖 3-1 圖 3-1 $\text{MnAgSb}_3\text{Se}_6$ 沿 b 軸投影晶體結構，藍色為 Mn，紅色為 Sb，粉紅色為 Mn/Sb 或 Mn/Ag 的混合填佔及沿 a 軸投影的陽離子配位環境(\AA).....	26
圖 3-2 X 光吸收光譜圖.....	37
圖 3-3 TG/DSC 熱分析圖譜.....	38

圖 3-4 電阻率對溫度之分布圖.....	39
圖 3-5 電導係數取自然對數對溫度之分布圖.....	40
圖 3-6 Seebeck 係數對溫度之分布圖.....	41
圖 3-7 UV-VIS 反射式吸收光譜.....	42
圖 3-8 外加磁場 1000 高斯下，溫度 2K~300K。標誌實心為莫耳磁化率對溫度變化曲線圖。標誌空心為莫耳磁化率倒數對溫度變化曲線圖.....	43
圖 3-9 $\text{Fe}_2\text{Ag}_5\text{Sb}_{13}\text{Se}_{24}$ 在 100K 與 300K 的磁滯曲線.....	46
圖 3-10 a. “ $\text{Ag}_3\text{Bi}_7\text{Se}_{12}$ ” 的 total DOS。b. $\text{MnAgBi}_3\text{Se}_6$ 的 DOS 分布圖，黑色線是 total DOS 和藍色線是 Mn 之 d 軌域的 partial DOS。c. Mn-Se 的 COHP 圖.....	48
圖 3-11 a. $\text{MnAgBi}_3\text{Se}_6$ 與 b. $\text{MnAgSb}_3\text{Se}_6$ 之 TDOS、PDOS 和 Mn-Se 之 COHP 圖。黑色為 total DOS，粉紅色為 15 族元素，橘色為 Ag，藍色為 Mn，紫色為 majority spin，綠色為 minority spin.....	50
圖 3-12 理論計算之磁性結構。箭頭為磁矩方向，藍色為 Mn 或 Fe，橘色為 Ag，粉紅色為 15 族元素，黃色為 Se。.....	52
圖 3-13 $\text{Fe}_2\text{Ag}_5\text{Sb}_{13}\text{Se}_{24}$ 之 TDOS 跟 PDOS 和 Fe-Se 之 COHP 圖。黑色為 total DOS，粉紅色為 15 族元素，橘色為 Ag，藍色為 Mn，紫色為 majority spin，綠色為 minority spin.....	53

第一章緒論

1-1 研究源起

人類的文明不斷進步，對於食、衣、住、行的要求就更加擴大，能源即是一項滿足我們生活重要的因素，但也是一項重要的問題。我們長年所仰賴產生能量的石油，價格就在短短幾年翻漲近兩倍(每桶130美元左右)，顯示我們對能源的需求日益增加，也尚未找到可以完全替代的能源出現；另外全球暖化廣泛的環境問題，更令我們反思。所以對於我們周遭環境的關心與科學上環保能源的發展，我們都期待有同步的提升。

目前一般的動力供應設備皆有能量轉換效率不佳的問題，經常輸入的能量，剩下不到百分之五十的動力能量輸出，其它都是以熱能散失浪費掉了。還有電子工業的飛快發展，電子元件的功能不斷地強大與快速，但元件尺寸卻是越來越小，發熱密度當然增加，對元件熱管理的需求就必須提升。許多科學家就把目光集中在可以將廢熱再轉換成可利用的電能與可逆地利用載子傳遞熱量發揮冷卻作用的“熱電材料”¹⁻³上。相較現今的發電設備或致冷裝置，作用原理無任何動態組件、無噪音，不需用到冷媒的致冷裝置⁴。因此尋找新穎的熱電材料可以應用在日常生活中，也是我們努力的方向。

所謂熱電材料，是可以將熱與電兩種能量型式相互轉換的材料。早在西元1821年，由愛沙尼亞物理學家，Thomas Johann Seebeck首度發現，將兩種不同的金屬相接在一起，若加熱一端使兩端有溫度差，則兩端同時產生電位差，稱為Seebeck效應。接著在西元1834年，由法國的Jean Peltier先生發現，若在兩種不同的金屬線上通電流，則其中一端會放熱(溫度升高)，另一端會吸熱(溫度下降)，造成溫度差現象。兩種現象可整合熱與電是可逆的相互轉換，互相控制的。對於研

究熱電材料轉換效率的優劣，可歸納出：Seebeck效應產生的電位差要高；導電度要高，而且導熱度要低，使能量傳遞迅速並且能維持材料必須的溫度差。總合這些特性，以數學式“ $ZT=S^2\sigma T/\kappa$ ”表示熱電優值⁵，S: Seebeck 係數、T:溫度、 σ :導電度、 κ :導熱度，熱電優值的大小可以判定材料的熱電轉換效能（商業化的熱電材料 $ZT \sim 1$ ）⁶。

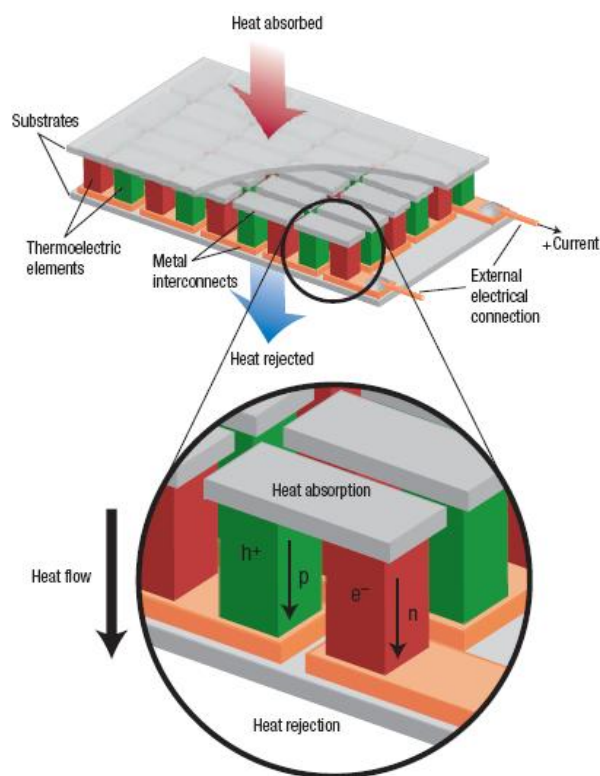


圖1-1 熱電轉換示意圖⁷

研究發現半導體相較於導體與絕緣體，在上述各項因素的表現上，最有機會表現出良好的熱電優值，並且可以組合P型和N型兩種半導體於一熱電設備內，能有較好的轉換效果。另外材料的組成以原子量較重之元素，半導體能隙較窄，對於熱電優值期待的導電度與導熱度是有幫助的。現今已商業化的熱電材料 Bi_2Te_3 ⁶在室溫時的熱電優值接近1。在西元2004年由Kanatzidis研究團隊所發表NaCl結構，陽離子隨機填佔於Na位置上的熱電材料 $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ ，在800K時的熱電優值更高達2.2⁸。

本篇論文也同時參考天然礦物，有許多是以重元素與過渡金屬組成的硫化物，如 $\text{Ag}_3\text{Bi}_7\text{S}_{12}$ 與本篇論文相同的層狀結構⁹，都是厚薄層差異很大的特性，如圖1-2a。或是 $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$ 含有過渡金屬的化合物具有獨特一維磁性結構的作用¹⁰，如圖1-2b。

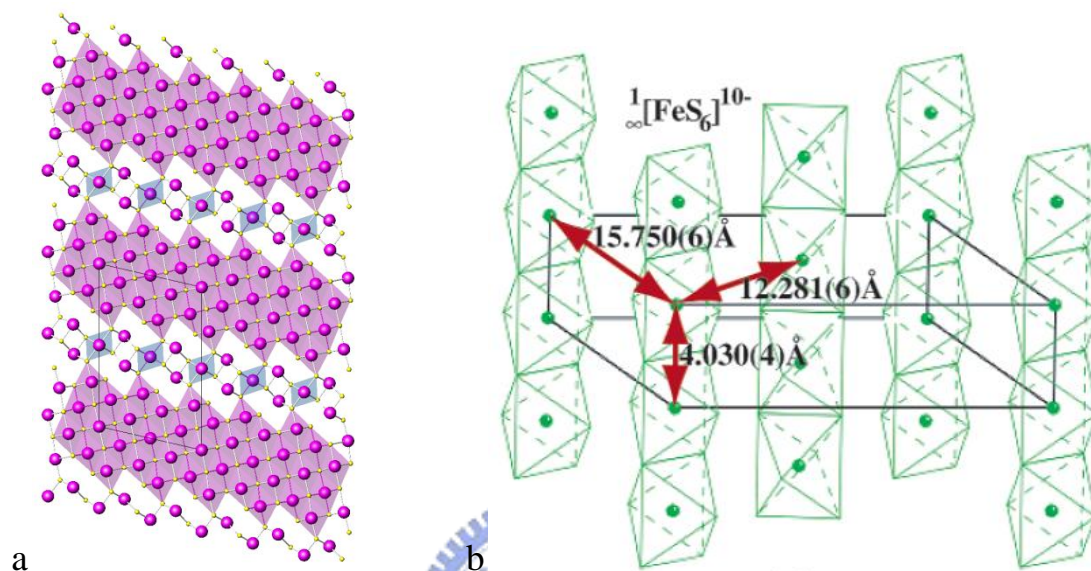


圖1-2 a. $\text{Ag}_3\text{Bi}_7\text{S}_{12}$ 結構圖。b. $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$ 一維磁性結構。

本實驗室已發表的“ $\text{M}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ (M= Cu, Ag, Au)”¹¹與等結構的“ $\text{MPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ (M= Mn, Fe)”¹²，還有日本東京大學Yutaka Ueda研究團隊發表的 $\text{Fe}_{1.5}\text{Pb}_{5.5}\text{In}_{10}\text{S}_{22}$ ¹³與 $\text{Fe}_{0.47}\text{Pb}_{8.04}\text{In}_{17.37}\text{Se}_{34}$ ¹⁴也證明了過渡金屬的參與造就了新穎獨特結構的穩定能被觀察到。過渡金屬的研究也發展出新世代的電子元件“鐵磁半導體”¹⁵，可應用於非揮發性電晶體或記憶體也具有較快的速度，尋找室溫鐵磁半導體是目前的課題之一¹⁶，本篇論文之 $\text{Fe}_2\text{Ag}_5\text{Sb}_{13}\text{Se}_{24}$ 也剛好具有鐵磁性與半導體性質。本篇論文研究的方向依循以上良好熱電材料的原則合成新穎的材料，同時也加入令人感興趣的過渡金屬參與反應。所以我們將第一列Mn、Fe與Ag兩種過渡金屬一起加入反應，搭配重原子量的主族元素為陽離子，跟Se當陰離子反應，合成新化合物。目前的文獻中也有一些，

如 $\text{Ag}_4\text{MnSb}_2\text{S}_6$ ¹⁷、 $\text{AgCd}_{0.85}\text{Mn}_{1.15}\text{GaS}_4$ ¹⁸、 $\text{Ag}_2\text{MnSn}_3\text{S}_8$ ¹⁹、 $\text{AMn}_x\text{M}_y\text{Te}_2$ (A=Li, Na; M=Cu, Ag; $x+y\leq 2$)²⁰、 $\text{Cs}(\text{Ag}_{0.64}\text{Mn}_{1.18})\text{Te}_2$ ²¹、 $\text{Ag}_2\text{Mn}(\text{P}_2\text{S}_6)$ ²²、 $\text{Ag}_2(\text{FeSn}_3\text{S}_8)$ ²³與 $\text{CsFe}_{0.72}\text{Ag}_{1.28}\text{Te}_2$ ²⁴等等chalcogenides已被發表，其中大多是硫化物與少數碲化物，具有礦物結構或簡單結構，幾乎沒有硒化物相關的研究。所以我們針對本篇論文的三種新化合物，研究它們的晶體結構、電子結構理論計算、電導係數、Seebeck係數還有磁性測量等項目，分析它們的熱電性質也彼此相互應證。

本篇論文希望了解雙過渡金屬硒化物，是否因過渡金屬的參與而影響特殊結構的生成，不同過渡元素對結構之影響力，還有造就的磁性是否不同。是否可能因化合物具磁性，造成材料之傳輸性質偏離一般非磁性物質的狀態，或是否因磁性的差異使傳輸性質之能力不同。期待理論計算可以幫助我們比較化合物是何種狀態較為穩定，認知什麼是較合理的模型。



1-2 物理性質簡介

本論文由於加入過渡金屬而產生較多物理性質研究的動機，接下來我們對本篇論文所探討的物理性質，先做一些概念性的簡介。

電導係數可依據歐姆定律： $V = I \times R$ ， V 為電壓、 I 為電流而求得電阻 R 。再以 $R = \rho(L/A)$ ， L 為量測電阻兩端點距離、 A 為塊材截面積，求得電阻率 ρ 。最後電阻率的倒數即為電導係數： $\sigma = 1/\rho$ 。

Seebeck係數又稱熱電力(thermoelectric power or thermopower)，是材料將熱能轉換成電能的效率係數²⁵。對任何均勻塊材提供適當之溫度梯度可使塊材內產生一電位差(electrical potential)，即為Seebeck效應。

由於本篇論文所討論的化合物之中都含有過渡金屬元素，皆有可能表現有趣的磁性物理性質。所以在此針對各種磁性稍作介紹。在固定溫度下測量磁性物質，基本上我們可以知道此物質的磁化率(χ)，由公式“ $M = \chi H$ ”， H 是宏觀的磁場強度， M 是磁化強度定義為每單位體積的磁矩，所以兩者之間的關係係數 χ ，即是磁化率²⁶。一般最基本的定義：物質對磁化率有正值的貢獻，代表受外加磁場吸引，定義為順磁性。相反的，物質的磁化率為負值，與外加磁場具微弱地排斥，定義為逆磁性。基本上所有材料因內層電子自旋態皆反平行成對都有逆磁性的貢獻。而順磁性物質具有未成對電子，同時依據不同的晶體結構與電子結構，交換交互作用使磁矩的各種有序排列就相對多樣化，所以一般在探討具磁性的物質多針對此種順磁性物質，也多出現在含有過渡金屬、稀土元素或電子結構具未成對電子的分子²⁶。磁性測量結果也是本篇論文討論物理性質其中一個有趣的方向。

考慮一般順磁性物質，想像固態晶體物質內部無數具有未成對電子自旋造成磁偶極矩的位置或原子是被固定住的，所以每個磁矩只能隨機旋轉改變方向，不能移動，彼此之間沒有影響，如圖1-3a。當外加靜磁場時，每個磁矩會受磁場影響而被磁化，沿著外加磁場方向，這即是順磁性的磁化現象，如圖1-3b。當外加磁場一消失，原本方向排列整齊的磁矩就因熱振動馬上回到彼此沒有作用、各自隨機的方向。順磁性在不同溫度下，磁化率會有所改變，之間的關係由Curie's law表示： $\chi = C/T$ ， C 是居里常數、 T 是絕對溫度。另外，如果考慮每個磁矩之間有交互作用，即使沒有外加磁場的情況下，彼此的方向還會有特定的排列情形，在此先舉列：鐵磁、鐵滄氧磁、反鐵磁。鐵磁由於內部磁矩，在沒有外加磁場的情況下，都可以整齊平行地指向同一方向，如圖1-3c。反鐵磁則是內部磁矩反平行地規則排列，如圖1-3d。

鐵滄氧磁則因內部有兩種以上不同大小的磁矩，大小相互抵消地反平行排列，但是總量不會像反鐵磁完全抵銷為零，也不會如鐵磁表現出內部磁矩所有的貢獻，而會界在兩者之間，如圖1-3e。

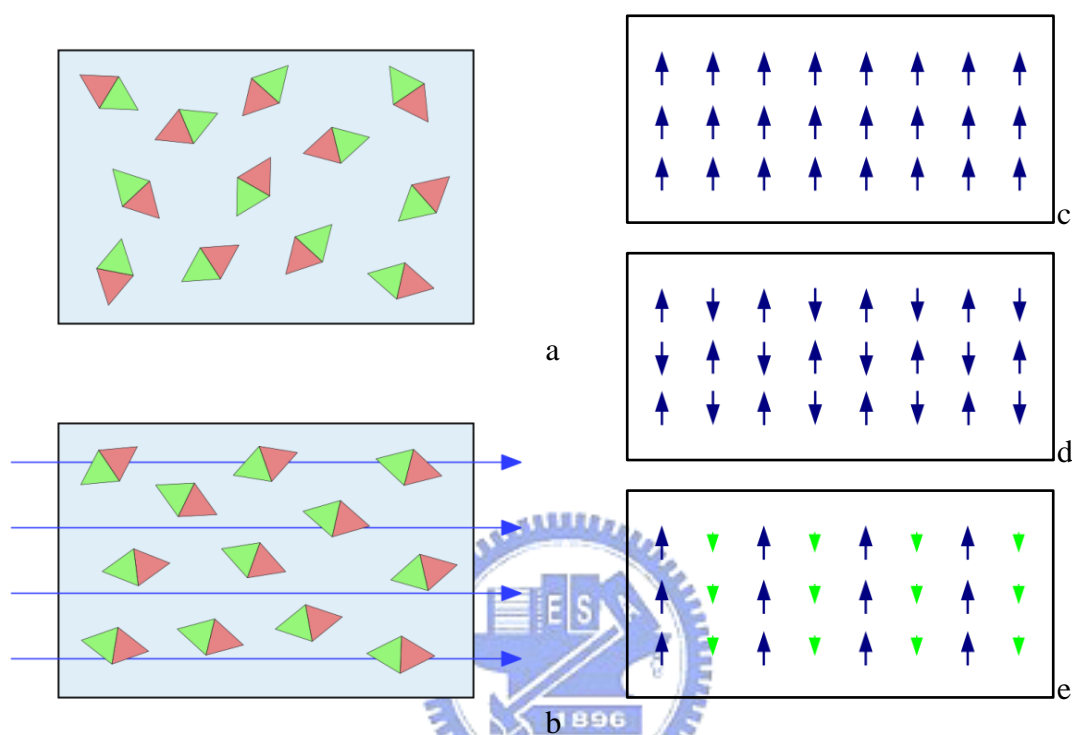


圖1-3 各種磁性物質內部磁矩之排列示意圖。a.一般順磁性無外加磁場。b. 一般順磁性外加磁場下之磁化²⁷。c.鐵磁性²⁸。d.反鐵磁性²⁹。e. 鐵滄氧磁性³⁰。

如圖1-4b，順磁行為的溫度範圍內，磁化率的倒數與絕對溫度的線性關係在溫度軸上的截距不等於零時，公式可用Curie-Weiss law: $\chi = C/(T-\theta)$ ，作修正， θ 即是溫度軸上的截距。某物質 θ 大於零定義成居里溫度 T_c ，數學意義即說明磁化率趨近無限大時對應的溫度為 T_c ，物理意義則是說明，當溫度小於 T_c 時，物質開始進入有自發磁化強度存在的狀態，圖1-3c 的鐵磁性狀態。相反的，若 θ 小於零，同樣的數學意義，但物理上不會有小於0K的情形，而是依物質不同會有某一溫度以下會開始進入圖1-3d 的反鐵磁性狀態，磁化率會在此溫度出現轉折，此溫度定義為尼爾溫度 T_N 。在以上兩種定義溫度以上，物質的

磁性受到熱激動的抵抗，磁矩有序會被消滅，則都會變成一般順磁行為^{26,31,32}。

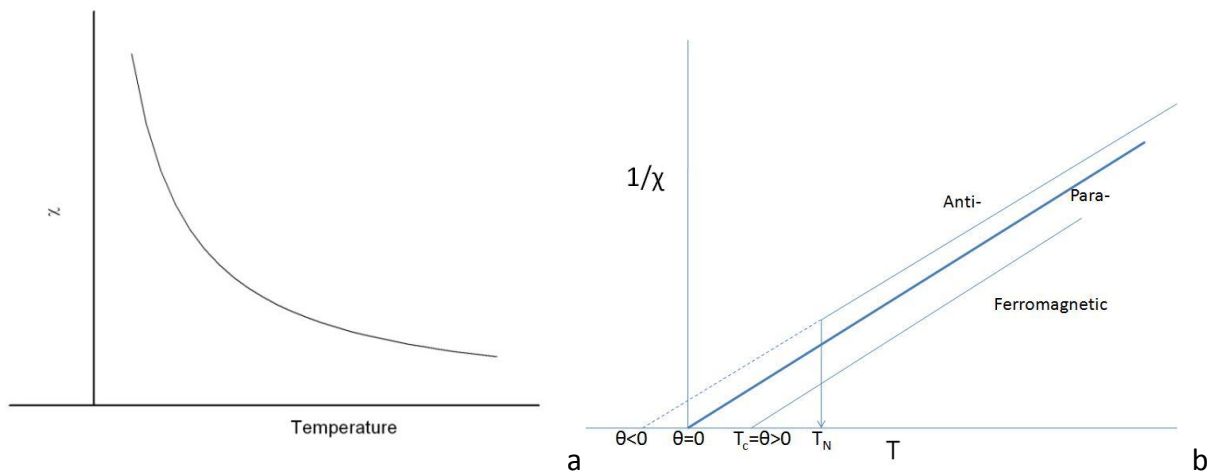


圖1-4 a.理想Curie's law之磁化率與絕對溫度的分布關係。b. Curie-Weiss law表示不同磁性之磁化率倒數與絕對溫度的線性關係³³。



第二章 實驗方法

2-1 反應試劑

本實驗使用的藥品有:金屬粉末 Mn (純度 99.60%、Alfa Aesar) ; Fe (純度 99.9+%、Alfa Aesar) ; Ag(純度 95%、Alfa Aesar) ; Bi(純度 99.5%、Alfa Aesar) ; Sb(純度 99.5%、Alfa Aesar) ; Se(純度 100.00%、Alfa Aesar)。實驗中所有相關的藥品皆保存在充滿氮氣環境的手套箱中，以避免氧化或潮解問題發生而破壞藥品影響實驗。

2-2 合成

一開始的反應條件是參考本實驗室已發表的 “ $M_{0.5}Pb_4In_{8.5}S_{17}$ (M= Cu, Ag, Au)”¹¹ 與等結構的 “ $MPb_4In_8Se_{17}$ (M= Mn, Fe)”¹²。考慮將兩種過度金屬一起加入參與反應，同時變更不同的主族元素，並且元素比例的分配符合價電平衡理論為考量作合理的反應條件來實施。本實驗中所有藥品的配置都在無氧、無水並且充滿氮氣的手套箱中進行。以 Mn : Ag : Bi : Se = Mn : Ag : Sb : Se = Fe : Ag : Sb : Se = 1 : 1 : 3 : 6 的莫耳比例配製成質量約 0.5g 的元素態混合物後裝入石英管套件中(長約 10 公分、內徑 9 公釐)，鎖緊後從手套箱傳遞出來後利用真空系統將管內氣體抽走，使內部壓力小於 2 Pa 左右，再速封住，最後就可以將其放入高溫爐(Thermolyne Furnace 1300, Iowa, USA)內加熱。溫度控制為：24 小時由室溫加熱到 750°C，接著保持 750°C 恆溫 24 小時讓反應完全，再由 750°C 以每小時 10°C 的速率降至 500°C，最後從 500°C 自然降回室溫即完成整個高溫燒結步驟。經過上述反應後可得熔融為一整塊銀灰色的產物。

2-3 純化條件

純化反應首先參考單晶結構的陰陽離子比例，同時各化合物所用到的四種元素都有參與反應於結構中，所以我們以一個單位晶胞所能填佔的原子數假設出化學式為 $M1_x Ag_y M2_z Se_{24}$ ，其中 M1、Ag 與 M2 為陽離子，為了符合陰陽離子比(20:24)，可寫成一條方程式： $x+y+z = 20$ 。另外為了遵守價電平衡理論，由 X 光吸收實驗我們假設 M1 正二價、Ag 正一價、M2 正三價與 Se 負二價，我們又可以寫出第二條方程式： $2x+y+3z = 48$ 。所以純化反應第一步就是用這兩個方程式，再調控 M1 的量($0 \leq x \leq 8$)。


$$x + y + z = 20$$

$$2x+y+3z = 48 \quad \dots(1)$$

$x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$ 代入

求 y 和 z 的解

所以反應比例有：



$M1_x Ag_y M2_z Se_{24}$			
M1	Ag	M2	Se
x	y	z	24
0	6	14	24
1	5.5	13.5	24
2	5	13	24
3	4.5	12.5	24
4	4	12	24
5	3.5	11.5	24
6	3	11	24
7	2.5	10.5	24
8	2	10	24

我們觀察各種反應比例式，在同樣的反應條件過後之結果，以粉末 X-ray 繞射鑑定產物。用所得之圖譜與單晶 X-ray 繞射結果之結構利用 GSAS³⁴ 軟體畫出理論計算粉末繞射圖譜作比對。期待兩圖譜相接近，可說明初步以粉末繞射判定樣品不具結晶性之雜相，大部分為單晶結構之純相。此實驗也可以同時判斷化合物是否可以在其他多種不同比例，都能夠合成出純相。而且第一列過渡金屬(Mn 或 Fe)是我們所調控的，也可以知道它的參與對結構生成的影響，還有它所能夠參與的量是多少。

Mn-Ag-Sb-Se 系統：

上述方程式之八種反應比例，在比例為 Mn : Ag : Sb : Se = 4 : 4 : 12 : 24 時可得到幾乎接近純相的結果。

但是接下來我們針對此比例之產物作 TGA 熱分析實驗，結果發現在溫度 550°C 以下有零星的一些溫度有重量損失，表示此產物在這些溫度有熱分解氣化的情形發生，如圖 2-1。但分解的重量比例並不大，我們研判溫度 550°C 以下零星的熱分解是由雜相物質所貢獻的，並非我們目標的化合物。而在 550°C 以上開始有大量的重量損失，合理的推測是粉末繞射看見之大部分純相化合物所貢獻的。

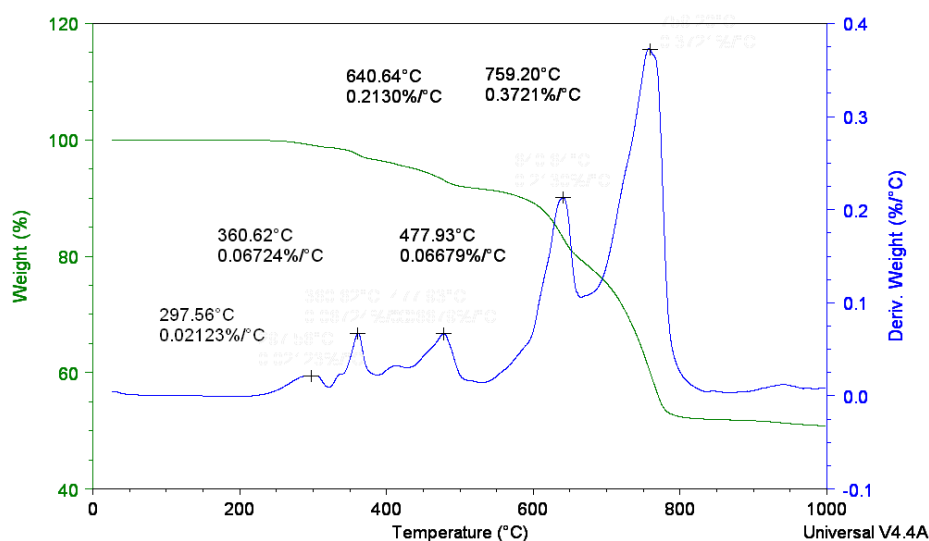


圖 2-1 “MnAgSb₃Se₆” 的 TGA 圖譜

我們勢必設法要將 TGA 熱分析結果推測之雜相分離出來也同時印證以上的推測，所以接下來的實驗就是將“ $\text{MnAgSb}_3\text{Se}_6$ ”真空密封在長約 30 公分的石英管中，放置在管狀高溫爐加熱到 550°C 、48 小時。目的在於要利用 TGA 分析推測得知的雜相熱分解溫度 ($<550^\circ\text{C}$)，所以將溫度加熱到 550°C 期待雜相皆氣化，與大於 550°C 才氣化的目標化合物分離。所用之石英管長達 30 公分即可將一端暴露於室溫，把小於 550°C 皆氣化的雜相冷凝於此端，成功達到分離的效果。在石英管底部 550°C 未氣化的樣品即是相對較純的目標化合物。圖 2-2 即為此處理過之樣品的粉末繞射圖譜與理論計算粉末繞射圖譜相接近。

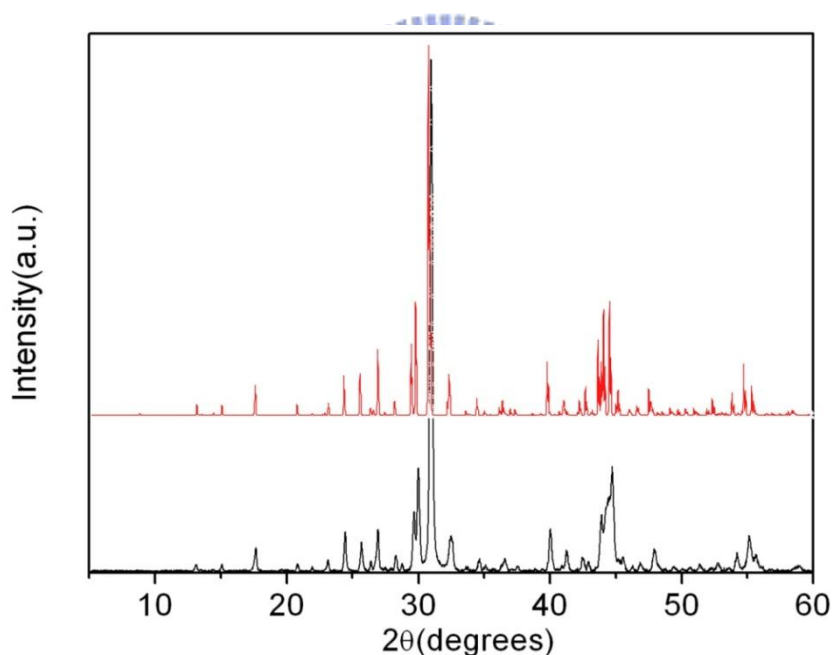


圖 2-2 $\text{MnAgSb}_3\text{Se}_6$ 之粉末繞射圖。紅色為理論繞射圖，黑色為實驗繞射圖譜

將暴露於室溫冷凝與爐內 550°C 未氣化的石英管兩端的物質，分別取出用粉末 X-ray 繞射分別鑑定。爐內 550°C 未氣化的物質依然是目標化合物，表示結果如推測相同： 550°C 以下皆非目標化合物的分解溫度。

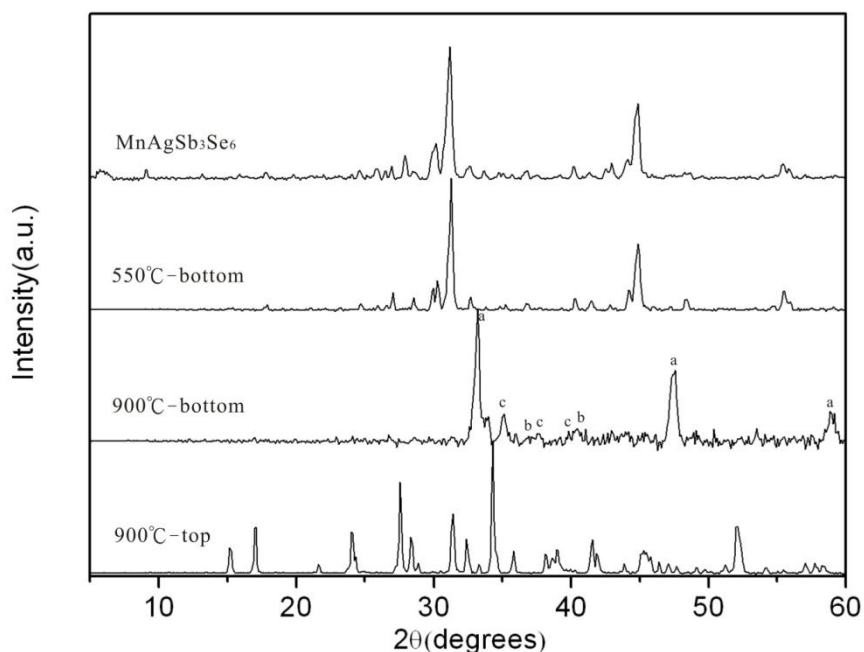


圖 2-3 管狀爐分離結果之粉末繞射鑑定圖。a. MnSe , b. Ag , c. $\text{Ag}_{0.86}\text{Sb}_{0.14}$ ，900°C-top 為 Sb_2Se_3

為了確定 550°C 到 900°C 是目標化合物的分解溫度，我們進行了與上述方法相同的分離實驗，唯一不同在於加熱溫度改為 900°C。相同道理，就是分離了 900°C 以下氣化分解的物質。結果可以發現爐內 900°C 未氣化的物質已經不是目標化合物了，代表目標化合物的分解溫度在 900°C 以下；而第一個分離實驗說明目標化合物的分解溫度在 550°C 以上。所以可以確定目標化合物的分解溫度在 550°C 到 900°C 之間。更進一步的資訊，我們以純化之樣品再實施一次熱分析實驗確定。

Fe-Ag-Sb-Se 系統

上述方程式之八種反應比例，在比例為 $\text{Fe} : \text{Ag} : \text{Sb} : \text{Se} = 2 : 5 : 13 : 24$ 時的比例可得到幾乎接近純相的結果，如圖 2-4。這樣的結果與單晶結構數據分析得知 Fe 是相對少量的結果是相符合的。

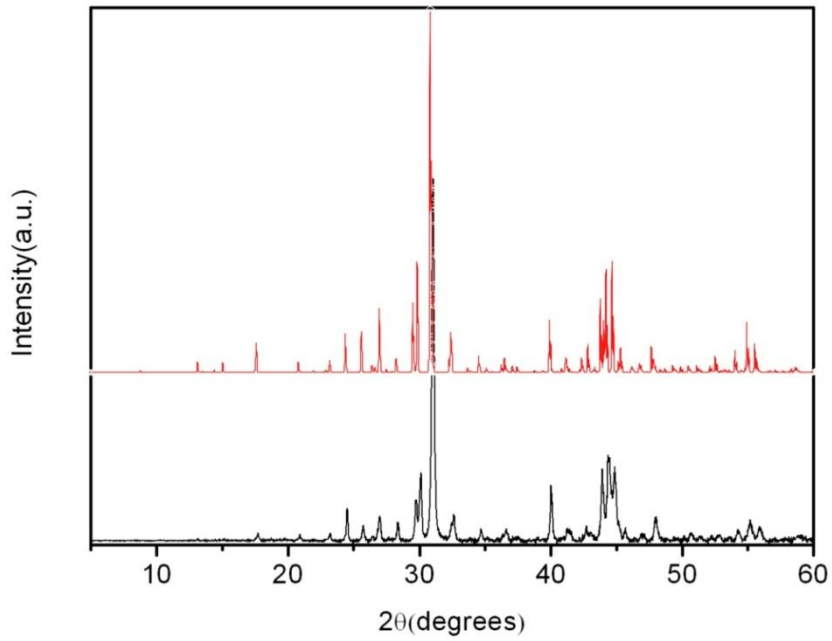


圖 2-4 $\text{Fe}_2\text{Ag}_5\text{Sb}_{13}\text{Se}_{24}$ 之粉末繞射圖。紅色為理論繞射圖，黑色為實驗繞射圖譜

Mn-Ag-Bi-Se 系統

圖 2-5 展示單晶結構之理論計算與八種反應比例取代表性之實驗的粉末繞射圖譜。

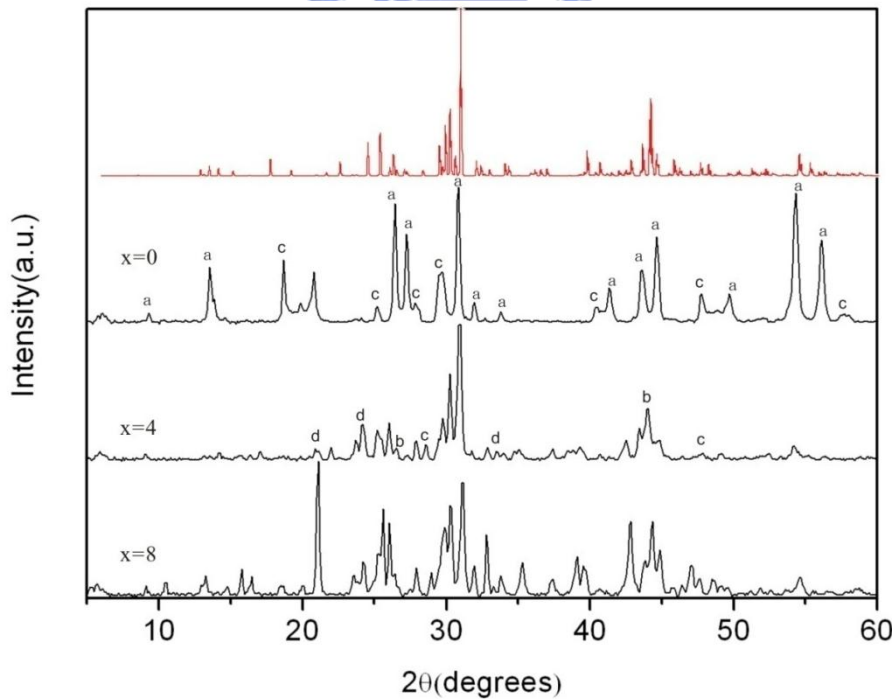


圖 2-5 Mn-Ag-Bi-Se 粉末繞射圖。紅色為晶體結構理論計算粉末繞射圖。黑色為公式(1)之八種比例之中三種($x = 0, 4, 8$)代表性的實驗繞射圖

Mn : Ag : Bi : Se = 4 : 4 : 12 : 24 的比例可得到最接近純相的結果。但仍然有明顯不是目標化合物的訊號，如 a. AgBiSe₂、b. MnSe、c. Bi₂Se₃ 和猜測與 d. MnSbS₄ 相同結構的新化合物等雜相。接下來我們嘗試調整陰陽離子比例，依然遵守價電平衡理論。同時也參考 Mn : Ag : Bi : Se = 4 : 4 : 12 : 24 的比例可得到最接近純相的結果，判斷 Mn 與 Ag 之比例相同以簡化問題。以上述之原則，增加陽離子比例，每當各增加一個 Mn 與 Ag 時，Bi 只少掉一個而遵守價電平衡理論，總共會多一個陽離子的方式做調整。發現在 Mn : Ag : Bi : Se = 6 : 6 : 10 : 24 的反應比例得到純相之粉末繞射圖譜，上述之雜相訊號皆消失不見。最後再以化合物 MnAgSb₃Se₆ 之熱分析分離純化方法處理，圖 2-6 即為最後之純化結果，但由於與已知物(a. AgBiSe₂, b. α-MnSe)有重疊的訊號，所以可能還有些許不純物。

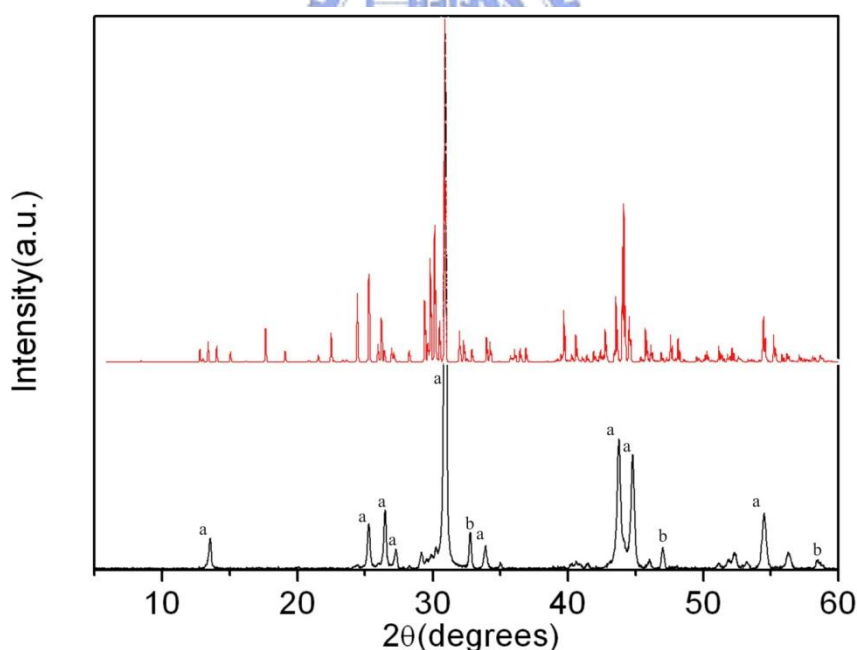


圖 2-6 MnAgBi₃Se₆ 之粉末繞射圖。紅色為理論繞射圖，黑色為實驗繞射圖譜

以上之純化過程，發現我們所調控的過渡金屬(Mn 或 Fe)，似乎扮演重要的角色。當 x=0 時，無法得到我們目標的化合物，x 要到達一特定量(Mn : x = 4, Fe : x = 2)才可獲得純的樣品。

2-4 產物鑑定

將反應結束的石英管破壞真空狀態，取出管內之生成物於研鉢磨成粉末，即利用粉末繞射儀(BRUKER AXS D8 Advance Leipzig, Germany, Cu K α radiation)進行粉末 X-ray 繞射實驗，繞射角度(2θ)從 5° 到 60° 。之後利用 EVA 軟體處理數據，並將實驗繞射圖形與 Joint Committee on Powder Diffraction Standards(JCPDS)資料庫比對。由此來判斷產物為何種已知化合物或是新化合物。

2-5 晶體結構分析

將反應好的產物倒入研鉢內擊碎，再將產物置於顯微鏡底下，用針頭挑選表面光亮形狀不規則的塊狀晶體，使用 AB 膠將晶體黏於玻璃纖維頂端，即利用單晶繞射儀(CAD4 Enraf Nonius FR590)在 θ 、 ϕ 和 ω 不同的方向隨機收集 25 個繞射點。初步利用此數據概略決定出晶胞常數，再以此晶胞常數比對高速電腦中心之 ICSD(Inorganic Crystal Structure Database)確定是否為未知化合物，再作進一步的結構分析。

單晶 X-ray 繞射儀(BRUKER SMART 1000 CCD Diff-ractometer System)收集完整的繞射點數據，每個晶體各自有 4 組($0^\circ < \omega < 90^\circ$ 、600 frame； $90^\circ < \omega < 180^\circ$ 、435 frame； $180^\circ < \omega < 270^\circ$ 、600 frame； $270^\circ < \omega < 0^\circ$ 、435 frame)2070 張繞射點照片。MnAgBi₃Se₆、MnAgSb₃Se₆ 與 Fe₂Ag₅Sb₁₃Se₂₄ 每張照片拍照時間各別是 30、40 與 30 秒。Crystal-to-detector 距離皆為 5.038cm。得到完整數據後，便使用 SMART 程式篩選強度較強的繞射點($I/\sigma = 10$)決定準確的晶胞常數。再用 SAINT 軟體對繞射點數據再積分並以 SADABS 程式進行吸收校正³⁵。完成上述步驟後，即可以 SHELX-97 軟體³⁶ 以直接法(direct methods)和最小平方法(full-matrix least-squares refinements)進行結構

解析。過程中可利用 ATOMS³⁷ 軟體來判斷與修正結構中陰陽離子相對位置與距離是否合理。完成所有陽離子非均向 (anisotropic refinements) 熱震動參數與原子位置混合填佔的電子密度精算後，數據結果 $R1$ 及 $wR2$ 在合理範圍內 ($R1 < 0.05$ 、 $wR2 \approx 3 R1$)，即是得到化合物結構。

2-6 X 光吸收光譜

實驗利用國家同步輻射中心 (NSRRC) BL17C1 實驗站，調整光源為 Mn(6339-7534 eV) 或 Fe(6912-8106 eV) 之 K-edge 吸收能量，以粉末樣品作 X 光吸收實驗。觀察不同氧化態，造成吸收能量的改變。

2-7 電子結構理論計算

本實驗由於化合物中含有過度金屬元素，我們比較 non-magnetic 與 magnetic 計算的差異，期待得知化合物是否因過度金屬元素的參與而有所變化與值得探討的空間。實驗使用 LMTO (tight-binding linear muffin tin orbitals)^{38,39} 利用原子球近似法 (Atomic Sphere Approximation, ASA)。軟體輸入化合物由單晶結構解析得來之晶胞常數與原子位置來計算電子結構，在第一布里淵區 (first Brillouin zone) 中 $MnAgBi_3Se_6$ 、 $MnAgSb_3Se_6$ 與 $Fe_2Ag_5Sb_{13}Se_{24}$ 各自用 70、275 與 275 個 irreducible k-point。結果可表示出：能階電子密度圖 (densities of states)，能帶結構圖 (band structure) 與 COHP 圖 (crystal orbital Hamilton population curves)⁴⁰。

2-8 熱分析

熱分析實驗使用同步熱分析儀 (NETZSCH STA 409 PC/4/H Luxx)，將待測樣品倒入氧化鋁坩鍋內，在通氮氣的環境下同步紀錄升溫過程樣品重量及熱量變化。溫度範圍由室溫到 1000°C，以每分鐘 20°C 的速率升溫。

2-9 反射吸收光譜

實驗使用儀器為 UV-VIS 反射式吸收光譜儀(JASCO V-570)。將樣品磨成粉末，並使用 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ 當作參考物量測，波長範圍從 600nm -2000nm。得知不同波長的吸收度，判斷半導體的能距。

2-10 磁化率測量

磁化率測量使用超導量子干涉儀(MPMS-XL7 SQUID)。將樣品填入藥丸狀的膠體態容器內，固定外加磁場 1000Gauss 的環境下。測量 2K~300K 溫度範圍內，不同溫度磁化率的變化；固定溫度 100K 與 300K，量測 $\text{Fe}_2\text{Ag}_5\text{Sb}_{13}\text{Se}_{24}$ 在不同磁場(-50~50 KOe)下的磁滯曲線圖。

2-11 電導係數及 Thermopower 係數測量

在進行此實驗之前，必須先將純化的粉末樣品用壓片器與油壓機加壓塑形成約 $5 \times 1 \times 1 \text{mm}^3$ 大小的條狀塊材。再把塊材置入石英管內真空密封並且放入高溫爐，加熱溫度到接近樣品熔點以下(根據熱分析數據)。整個步驟期待增加材料緊密度，以及減少晶界(grain boundary)。

a. 電導係數

電導係數測量實驗使用儀器為自組裝的電阻測量儀(電壓計：KEITHLEY 181 Nanovoltmeter；電流供應器：KEITHLEY 224 Programmable Current Source)，利用四點探針法⁴¹進行量測：以四條銅線黏在帶測塊材上(兩條於塊材兩端，另兩條在中間)，兩端輸入固定電流，在真空狀態下測量中間間距的電壓差，換算成電導係數。實驗中我們觀察不同溫度下(100K~300K)電導係數的變化。

b. Thermopower 係數

Thermopower 係數測量使用 Seebeck 測量儀(SB-100 MMR Technologies, inc)。先用銀膠將待測塊材兩端黏在陶瓷樣品台上，放入儀器樣品槽內抽真空，測量溫度範圍 300K~500K 內不同溫度的 Seebeck 係數。



第三章 結果與討論

一開始的反應條件是參考本實驗室已發表的 “ $M_{0.5}Pb_4In_{8.5}S_{17}$ (M= Cu, Ag, Au)”¹¹ 與等結構的 “ $MPb_4In_8Se_{17}$ (M= Mn, Fe)”¹²。考慮將兩種過度金屬一起加入參與反應，同時變更不同的主族元素，並且元素比例的分配符合價電平衡理論為考量作合理的反應條件來實施。到目前為止，發現有 Mn : Ag : Bi : Se = Mn : Ag : Sb : Se = Fe : Ag : Sb : Se = 1 : 1 : 3 : 6 等三個反應，經過粉末 X 光繞射初步鑑定有新的未知化合物。所以針對此三個反應作養晶及挑選單晶的動作，期待可以進一步了解未知化合物的結構。在成功地得到可靠的單晶 X 光繞射數據之後，我們根據單晶數據即可陸續針對化合物的純化、物理性質與理論計算作更深入的探討與相互應證。本章節就是以這樣的脈絡與邏輯所作的實驗結果提出來討論。



3-1 單晶結構解析過程

利用單晶 X-ray 繞射儀(BRUKER SMART 1000 CCD Diffractometer System)收集完整的繞射點數據，每個晶體各自有 4 組 2070 張繞射點照片。得到完整數據後，使用 SMART 程式篩選強度較強的繞射點($I/\sigma = 10$)決定準確的晶胞常數。再用 SAINT³⁵ 軟體對繞射點數據在積分並以 SADABS⁴² 程式進行吸收校正。完成上述步驟後，即可以 SHELX-97 軟體⁴³ 以直接法(direct methods)和最小平方法(full-matrix least-squares refinements)進行結構解析。過程中可利用 ATOMS 軟體來判斷與修正結構中陰陽離子相對位置與距離是否合理。完成所有原子非均向(anisotropic refinements)與原子位置混合填佔的電子密度精算後，數據結果 $R1$ 及 $wR2$ 在合理範圍內($R1 < 0.05$ 、 $wR2 \approx 3 R1$)，即是得到化合物結構。陰離子基本上假設都是百分之百填佔，

本節將針對陽離子有較多的討論。由於本篇論文之三種化合物為相同結構，所以我們可以用各個化合物之晶體數據，比較不同化合物中，相同晶體位置的電子密度。表 3-1 即三化合物皆以 Cm 的空間群分析各陽離子位置之電子密度整理。

表 3-1 各陽離子位置之電子密度比較表

Cm	Mn-Ag-Bi-Se	Fe-Ag-Sb-Se	Mn-Ag-Sb-Se
M1	28.64	26.29	25.57
M2	84.07	50.45	52.06
M3	82.32	51.74	51.91
M4	45.59	48.05	40.77
M5	66.25	45.66	42.92
M6	66.95	51.77	44.03
M7	59.84	50.67	45.92
M8	63.88	50.10	46.35
M9	65.36	47.08	42.41
M10	54.28	50.37	41.87

在三個化合物中 M1 都相對其它位置的電子密度明顯少許多，並且很接近 Mn 跟 Fe，周圍環境也是適合過渡金屬填佔的八面體環境，所以我們固定此位置以過渡金屬 Mn 或 Fe 填佔。M2 跟 M3 之電子密度在三化合物中皆一致性地與第 15 族元素的電子數相同，其周圍環境是唯一非八面體六配位的陽離子環境，為五配位的四角錐體，常見於主族重元素內層 s^2 孤立電子對造成的 Inert pair effect⁴⁴ 之結果，所以 M2 跟 M3 也較沒爭議地填佔第 15 族元素。M4 周圍環境是相較其他陽離子最完美的八面體六配位，電子密度也比其他厚層陽離子不會因元素的替換而有大幅度的改變，都較接近在 Ag 的電子數附近，但其實電子密度的誤差比 M1、M2 與 M3 大，所以只先以 Ag 填佔此位

置為優先考量，還是有混合填佔的可能性。M5 到 M10 等位置，在周圍環境方面，要填佔任何一個陽離子，都沒決定性的排除因素，接下來一起作討論。

在 Fe-Ag-Sb-Se 化合物較單純，如果先考慮純化的結果，Fe:Ag:Sb:Se = 2:5:13:24 的比例得到純相，Fe 如果比例增加，就開始有雜相出現，代表 Fe 莫耳比例最多只能到 2/44。另外在晶體分析方面，M1 填佔 Fe，代表所有 Fe 都填佔在 M1，沒有多的 Fe 可填在別的位置，所以我們可以假設 M5 到 M10 等位置不會受到 Fe 混合填佔的影響。電子密度方面都很接近 Sb 或 Ag，在一開始我們先考慮百分之百填佔 Sb 或 Ag 在這些位置上，排列組合各種可能的方式，可以在 Fe 為正三價的情況下得到價電平衡之模型，正二價則沒有。百分之百填佔的晶體數據無法得到接近純化比例，因為每個位置的多重性是二，不會有純化反應的奇數比例出現，並且經由 X 光吸收分析 Fe 為正二價，否決正三價的情況下得到價電平衡之模型。因此在 Fe 為正二價前提下，就必須考慮有某些位置是 Sb 跟 Ag 的混合填佔。其中由於電子密度很接近 Sb 或 Ag，所以可以混合填佔的位置只有 M6 和 M8。排列組合的可能性為選擇 M6 或 M8 其中一位置混合填佔，剩下五個位置選一個填佔 Ag、四個填佔 Sb，即可得到類似純化比例同時 Fe 為正二價情況下得到價電平衡之模型。表 3-2 為上述各種可能性之陽離子總價電數的比較表，價數是開放這些位置的電子密度精算後的結果，之後再把百分之百填佔之位置的電子密度固定，發現當 M6 為混合填佔之模型，無法將其它位置之電子密度固定精算，而 M8 可以。而且陽離子總價電數也是相對較符合價電平衡理論的模型，所以我們推測 M8 是唯一可以做混合填佔的位置。之中最接近價電平衡的模型出現在編號 5，M5 同時是這些位置中，鍵長分布

(2.876~2.916Å)最接近完美八面體六配位，適合填佔 Ag 元素。再將 M8 位置手動調整成 Sb 跟 Ag 個別百分之五十的填佔率與純化比例相等，得最後的 $R1/wR2 = 0.0345/0.0937$ 。

表 3-2 Fe-Ag-Sb-Se 晶體選擇填佔之陽離子總價電數比較

<i>Cm</i>	1	2	3	4	5
M5	Sb	Sb	Sb	Sb	Ag
M6	Sb	Sb	Sb	Ag	Sb
M7	Sb	Sb	Ag	Sb	Sb
M8	Sb/Ag	Sb/Ag	Sb/Ag	Sb/Ag	Sb/Ag
M9	Sb	Ag	Sb	Sb	Sb
M10	Ag	Sb	Sb	Sb	Sb
+/unit cell	47.92	48.13	48.44	47.47	48
<i>Cm</i>	6	7	8	9	10
M5	Ag	Sb	Sb	Sb	Sb
M6	Sb/Ag	Sb/Ag	Sb/Ag	Sb/Ag	Sb/Ag
M7	Sb	Ag	Sb	Sb	Sb
M8	Sb	Sb	Ag	Sb	Sb
M9	Sb	Sb	Sb	Ag	Sb
M10	Sb	Sb	Sb	Sb	Ag
+/unit cell	48.88	48.43	48.7	48.75	48.19

化合物 Mn-Ag-Sb-Se 與 Mn-Ag-Bi-Se，位置 M5 到 M10 的電子密度沒有一個是剛好落在所含的元素附近，皆必須考慮可能為混合填佔。兩化合物只差第 15 族元素不同，而這些位置的電子密度，也有因如此的差異而有相依性，所以可以推測這些位置都有受到第 15 族

元素填佔的影響。Mn-Ag-Bi-Se 化合物，電子密度高於 Mn 與 Ag，不會有 Mn 跟 Ag 的混合填佔，與上述假設相同。Mn-Ag-Sb-Se 化合物，電子密度低於 Ag 跟 Sb，只有 Mn 與 Sb 或 Mn 與 Ag 兩種混合填佔的可能。

化合物 Mn-Ag-Sb-Se，位置 M4 電子密度偏離 Ag 較多，因此一起列入混合填佔的考量，且環境是接近完美的六配位，所以考慮 Mn 與 Ag 混合填佔。依上述之推測，先考慮只有 Mn 與 Sb 混合填佔模型，結果會導致陽離子總價數過多。每單位晶胞正四十八價是理想平衡價數，因此將電子密度接近 Ag 之電子數且 Fe-Ag-Sb-Se 化合物同樣有填佔 Ag 的 M8 位置改以 Ag 填佔，即得接近價電平衡理論之模型。

化合物 Mn-Ag-Bi-Se，M4 同樣考慮 Mn 與 Ag 混合填佔，M5 考慮 Mn-Ag-Sb-Se 與 Fe-Ag-Sb-Se 有 Ag 填佔的可能以 Ag 與 Bi 混合填佔，M6 的配位環境與 M5 類似考慮相同的填佔方式，M7 至 M10 同樣考慮 Mn-Ag-Sb-Se 大部分以 Mn 跟 Sb 混合填佔的方式填佔這些位置，其中 M1 之電子密度並不準確符合 Mn，再將之以 Mn 跟 Bi 混合填佔，得到接近價電平衡的模型。

以上三個化合物所得到最合理模型，我們並不認為可以概括描述整個化合物的狀態，其它模型只是較偏離價電平衡，但填佔環境並沒有決定性的否定因素，所以都可能存在於整體化合物內。我們猜測，三種陽離子在 M5-M10 的填佔，並不如 M1、M2 那麼一致與單一。

3-2 晶體結構描述

本論文所介紹的化合物皆為相同的晶體結構，所以圖 3-1 展示 MnAgSb₃Se₆ 化合物之單晶結構沿著 b 軸投影圖，大略表示原子的相對位置、合理的陰陽離子鍵結。此一列化合物結構與已知礦物 Benjaminite^{9,45} 為等結構化合物。晶體結構由兩層皆平行(001)面延伸但不同厚度的平板所構成。每層厚層與薄層都是相同的方向跟形式，厚層與厚層之間夾著一薄層沿著 c 軸不斷地交替堆疊延伸，之間的堆疊靠 Se 連結。空間群 *Cm*，陰陽離子各有六個獨立位置。

較厚層是一種稍微變形的 NaCl-like 的結構平行 NaCl 的(113)面成長，所以此厚層裡的陽離子都是周圍連接六個陰離子硒元素，形成稍微扭曲的八面體彼此以共邊的方式連接。而沿著 NaCl[110]方向，可在同一條線上通過厚層中所有晶體學獨立陽離子位置，其中總共會有七個八面體。

薄層中只有一個八面體，中心由第一列過渡金屬(Mn 或 Fe)所填佔。每一八面體之間用中心為 15 族元素(Sb 或 Bi)的四角錐體交替連接沿[100]方向無限延伸，而[010]方向則是彼此以共邊的方式連接。

比較每個陽離子配位環境，M4、M5 與 M6 周圍的六個鍵結的長度是最接近正八面體的，M7、M8、M9 與 M10 則為變形的八面體。比較文獻中一般 Mn-Se 的鍵長 2.731 Å⁴⁶、Ag-Se 的鍵長 2.809~2.860 Å⁴⁷、Sb-Se 的鍵長 2.663~3.215⁴⁸，Mn 與 Ag 鍵長分布比較喜歡填佔較為完美的六配位環境，而 Sb 會在較為變形的環境。其中 M1 填佔 Mn 與文獻 MnSe⁴⁶ 符合有較小鍵長分布從 2.584~2.830Å，便是相對較完美的六配位環境。M2 為 Sb 填佔有很廣的鍵長分布 2.612~3.064Å，是五配位環境的四角錐體，常見於主族重元素內層 s² 孤立電子對造成的 Inert pair effect⁴⁴ 之結果，如 Sb₂Se₃⁴⁸。厚層的 M5-M10，沒有陽離

子的電子數符合這些位置的電子密度，考慮為混合填佔；在周圍環境方面，要填佔任何一個陽離子，也都沒有決定性的排除因素，所以任何陽離子皆可能填佔這些位置。



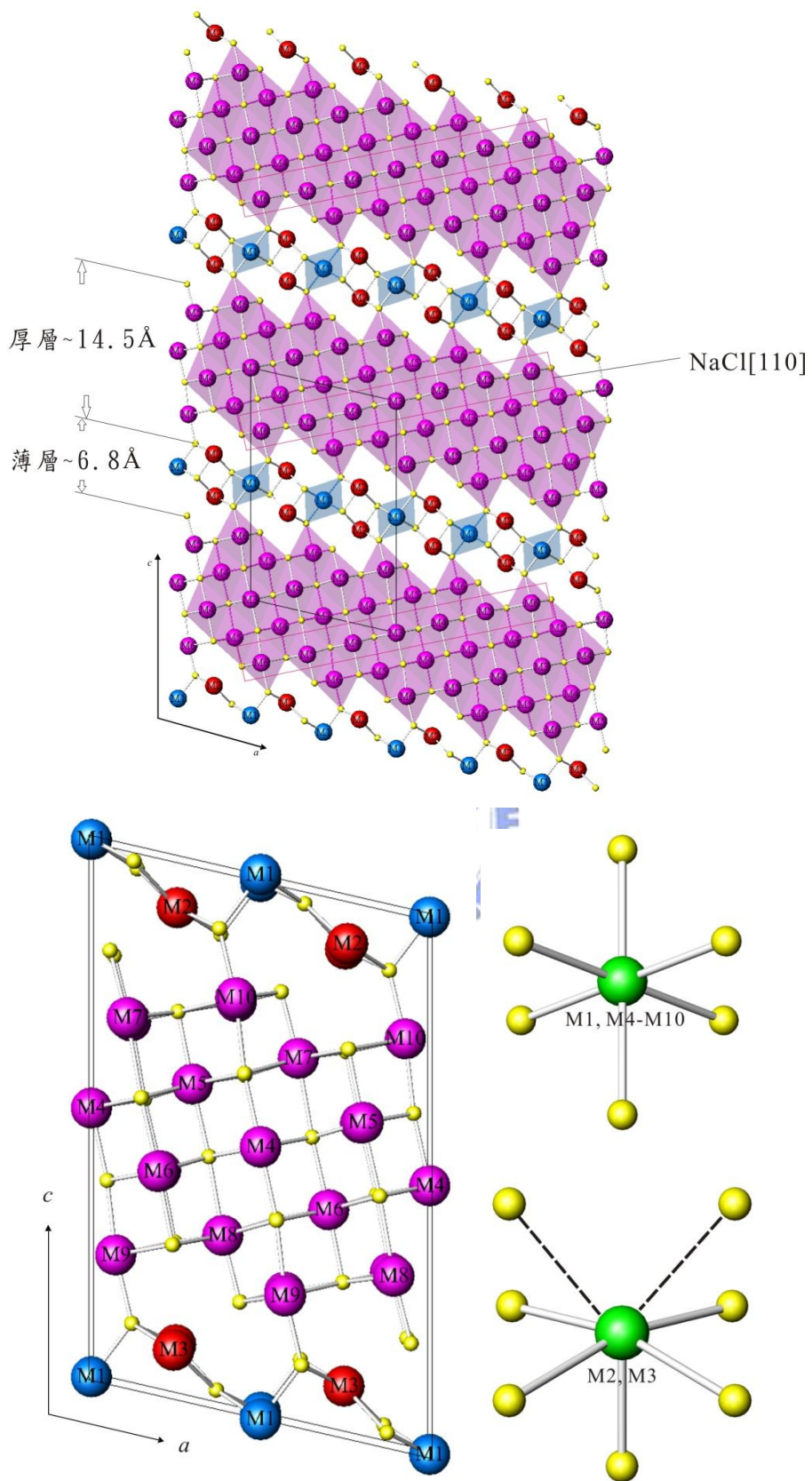


圖 3-1 $\text{MnAgSb}_3\text{Se}_6$ 沿 b 軸投影晶體結構，藍色為 Mn，紅色為 Sb，粉紅色為 Mn/Sb 或 Mn/Ag 的混合填佔及沿 a 軸投影的陽離子配位環境(\AA)。

表 3-3 晶體結構資料表

Empirical formula	MnAgBi ₃ Se ₆	MnAgSb ₃ Se ₆	Fe ₂ Ag ₅ Sb ₁₃ Se ₂₄
Formula weight	1263.51	1001.82	4128.84
Temperature(K)	273(2)	273(2)	273(2)
Wavelength(Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	Cm	Cm	Cm
a(Å)	13.479(3)	13.395(3)	13.490(3)
b(Å)	4.1007(8)	4.0534(8)	4.0972(8)
c(Å)	21.150(4)	20.775(4)	20.763(4)
β(°)	104.10(3)	102.96(3)	102.42(3)
Volume(Å ³)	1131.8(4)	1099.2(4)	1120.7(4)
Z	4	4	1
Density(calculated)(g/cm ³)	7.442	6.0761	6.1403
Absorption coefficient(mm ⁻¹)	42.822	17.110	17.117
F(000)	1512	1256	1264
Crystal size(mm ³)	0.025 x 0.02 x 0.08	0.025 x 0.015 x 0.08	0.025 x 0.025 x 0.1
θ range for data collection	0.99 to 28.27°	1.01 to 28.29°	2.01 to 28.32°
Index ranges	-17≤h≤17 -5≤k≤5 -16≤l≤28	-17≤h≤15 -5≤k≤5 -27≤l≤24	-17≤h≤17 -5≤k≤5 -27≤l≤27
Reflections collected	6778	6483	6673
Independent reflections	2113[R(int) = 0.0418]	2055[R(int) = 0.0374]	2958[R(int) = 0.0242]
Data / restraints / parameters	2113 / 2 / 143	2055 / 2 / 143	2958 / 2 / 144
Goodness-of-fit on F ²	1.053	1.053	1.077
Final R indices [I>2σ(I)]	R1/ wR2 = 0.0327/0.0621	R1/ wR2 = 0.0384/0.0886	R1/ wR2 = 0.0345/0.0866
Largest diff. peak and hole(e.Å ⁻³)	2.349 and -2.065	2.221 and -2.273	1.461 and -2.783

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad wR2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

表 3-4 MnAgBi₃Se₆ 化合物的原子位置與熱參數值($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
 Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters
 ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for MnAgBi₃Se₆. U(eq) is defined as one third of the trace of the
 orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)	occ.
M(1)	0.6966(15)	0.5	0.5406(12)	31(1)	Mn/Bi=0.923/0.077(5)
M(2)	0.4433(3)	0	0.4457(2)	25(1)	Bi=1
M(3)	0.4489(3)	0.5	0.6327(2)	26(1)	Bi=1
M(4)	0.6982 (10)	0.5	0.9612(7)	31(1)	Mn/Ag=0.08/0.92(1)
M(5)	0.4971(3)	0	0.1263(2)	24(2)	Ag/Bi=0.51/0.49(3)
M(6)	0.3967(3)	0.5	0.9525(2)	23(2)	Ag/Bi=0.38/0.62(3)
M(7)	0.8127(4)	0	0.2188(3)	25(2)	Mn/Bi=0.41/0.59(2)
M(8)	0.5808(4)	0	0.8594(2)	27(2)	Mn/Bi=0.30/0.70(2)
M(9)	0.2632(4)	0	0.7789(2)	35(2)	Mn/Bi=0.40/0.60(2)
M(10)	0.6295(3)	0.5	0.2994(2)	20(2)	Mn/Bi=0.39/0.61(2)
Se(11)	0.5707(6)	0	0.5682(4)	16(2)	1
Se(12)	0.3232(6)	0.5	0.5107(4)	22(2)	1
Se(13)	0.3179(7)	0	0.6580(5)	19(2)	1
Se(14)	0.5764(7)	0.5	0.4219(5)	21(2)	1
Se(15)	0.3490(10)	0.5	0.0819(6)	27(3)	1
Se(16)	0.5469(9)	0	0.9964(6)	30(3)	1
Se(17)	0.6592(9)	0.5	0.1681(5)	25(2)	1
Se(18)	0.2372(9)	0	0.9107(6)	28(3)	1
Se(19)	0.4639(7)	0	0.2547(5)	26(3)	1
Se(20)	0.4308(8)	0.5	0.8256(5)	27(3)	1
Se(21)	0.7711(8)	0	0.3362(5)	27(2)	1
Se(22)	0.6266(8)	0	0.7413(5)	29(3)	1

表3-5 MnAgSb₃Se₆ 化合物的原子位置與熱參數值($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
 Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters
 ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for MnAgSb₃Se₆. U(eq) is defined as one third of the trace of
 the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)	occ.
M (1)	0.7495(8)	0	0.2930(6)	32(1)	Mn=1
M(2)	0.5041(3)	0.5	0.2035(2)	36(1)	Sb=1
M(3)	0.4971(3)	0	0.3844(2)	34(1)	Sb=1
M(4)	0.7500(6)	0	0.7936(4)	35(1)	Mn/Ag=0.28/0.72(1)
M(5)	0.5487(3)	0.5	0.8819(2)	29(1)	Mn/Sb=0.24/0.76(3)
M(6)	0.4517(3)	0	0.7060(2)	31(1)	Mn/Sb=0.34/0.66(3)
M(7)	0.8614(2)	0.5	0.9749(2)	28(1)	Mn/Sb=0.16/0.84(3)
M(8)	0.6380(2)	0.5	0.6130(2)	26(1)	Ag=1
M(9)	0.3216(4)	0.5	0.5306(2)	34(1)	Mn/Sb=0.32/0.68(3)
M(10)	0.6780(4)	0	0.0567(2)	38(2)	Mn/Sb=0.35/0.65(3)
Se(11)	0.6204(3)	0.5	0.3234(2)	21(1)	1
Se(12)	0.3821(3)	0	0.2657(2)	19(1)	1
Se(13)	0.3678(4)	0.5	0.4090(2)	29(1)	1
Se(14)	0.6299(3)	0	0.1765(2)	24(1)	1
Se(15)	0.4032(4)	0	0.8339(3)	28(1)	1
Se(16)	0.5982(4)	0.5	0.7536(3)	30(1)	1
Se(17)	0.7032(4)	0	0.9220(2)	28(1)	1
Se(18)	0.7969(4)	0	0.6658(2)	27(1)	1
Se(19)	0.5063(4)	0.5	0.0106(2)	29(1)	1
Se(20)	0.4934(4)	0	0.5775(2)	30(1)	1
Se(21)	0.8114(4)	0.5	0.0919(2)	25(1)	1
Se(22)	0.6886(4)	0.5	0.4971(2)	26(1)	1

表 3-6 Fe₂Ag₅Sb₁₃Se₂₄ 化合物的原子位置與熱參數值(Å² x 10³)
 Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters
 (Å² x 10³) for Fe₂Ag₅Sb₁₃Se₂₄. U(eq) is defined as one third of the trace of
 the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)	occ.
Fe(1)	0.8214(7)	0.5	0.9564(5)	41(1)	1
Sb(2)	0.5713(3)	0	0.8679(1)	41(1)	1
Sb(3)	0.0728(3)	0	0.0435(1)	42(1)	1
Ag(4)	0.8220(4)	0.5	0.4547(2)	31(1)	1
Ag(5)	0.1230(2)	0.5	0.5446(1)	29(1)	1
Sb(6)	0.0222(2)	0	0.3623(2)	42(1)	1
Sb(7)	0.9309(2)	0	0.6366(1)	29(1)	1
M(8)	0.7132(2)	0	0.2729(1)	26(1)	Sb/Ag=0.5/0.5
Sb(9)	0.9010(2)	0.5	0.1852(1)	32(1)	1
Sb(10)	0.7442(2)	0.5	0.7249(1)	36(1)	1
Se(11)	0.8700(3)	0.5	0.3269(2)	27(1)	1
Se(12)	0.1693(4)	0.5	0.4157(2)	31(1)	1
Se(13)	0.0712(3)	0	0.2345(2)	27(1)	1
Se(14)	0.7045(4)	0.5	0.8446(2)	30(1)	1
Se(15)	0.7625(3)	0.5	0.1544(2)	27(1)	1
Se(16)	0.9377(4)	0.5	0.0659(2)	38(1)	1
Se(17)	0.6884(3)	0	0.9849(2)	28(1)	1
Se(18)	0.9545(3)	0	0.9263(2)	29(1)	1
Se(19)	0.8816(3)	0	0.7550(2)	23(1)	1
Se(20)	0.0732(3)	0.5	0.6745(2)	31(1)	1
Se(21)	0.7746(3)	0.5	0.5824(2)	24(1)	1
Se(22)	0.9741(4)	0	0.4937(2)	26(1)	1

表3-7 MnAgBi₃Se₆ 化合物中各原子的非均向熱參數值

Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for MnAgBi₃Se₆. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
M(1)	26(2)	26(2)	38(2)	0	1(1)	0
M(2)	25(2)	21(2)	27(2)	0	1(1)	0
M(3)	26(2)	22(2)	28(2)	0	4(2)	0
M(4)	28(1)	29(1)	34(1)	0	6(1)	0
M(5)	29(3)	18(3)	24(2)	0	6(2)	0
M(6)	23(2)	20(3)	25(2)	0	5(2)	0
M(7)	24(3)	19(4)	31(3)	0	6(2)	0
M(8)	27(3)	23(3)	30(3)	0	7(2)	0
M(9)	46(3)	31(4)	29(3)	0	11(2)	0
M(10)	19(2)	16(4)	25(3)	0	4(2)	0
Se(11)	20(4)	17(5)	11(3)	0	4(3)	0
Se(12)	16(4)	17(5)	31(5)	0	6(3)	0
Se(13)	18(4)	20(6)	19(5)	0	6(4)	0
Se(14)	23(4)	9(6)	30(5)	0	7(4)	0
Se(15)	31(4)	15(6)	32(5)	0	0(4)	0
Se(16)	22(4)	27(7)	40(5)	0	6(4)	0
Se(17)	34(4)	18(6)	22(4)	0	6(4)	0
Se(18)	21(4)	25(6)	35(5)	0	2(4)	0
Se(19)	16(4)	21(6)	40(5)	0	4(3)	0
Se(20)	35(5)	23(6)	22(4)	0	7(4)	0
Se(21)	28(4)	17(5)	30(5)	0	-7(3)	0
Se(22)	36(5)	29(6)	19(4)	0	3(4)	0

表3-8 MnAgSb₃Se₆ 化合物中各原子的非均向熱參數值

Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for MnAgSb₃Se₆. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
M(1)	25(1)	28(1)	40(1)	0	3(1)	0
M(2)	36(2)	34(2)	33(2)	0	-3(1)	0
M(3)	38(2)	28(2)	30(2)	0	-7(1)	0
M(4)	32(1)	34(1)	40(1)	0	10(1)	0
M(5)	27(2)	26(2)	34(2)	0	5(2)	0
M(6)	27(2)	30(2)	37(2)	0	12(2)	0
M(7)	30(2)	26(2)	29(2)	0	11(2)	0
M(8)	24(2)	25(2)	30(2)	0	10(1)	0
M(9)	35(3)	28(2)	42(2)	0	14(2)	0
M(10)	42(3)	27(2)	43(2)	0	7(2)	0
Se(11)	22(2)	20(2)	21(2)	0	7(2)	0
Se(12)	18(2)	22(2)	17(2)	0	6(1)	0
Se(13)	36(2)	16(2)	47(2)	0	34(2)	0
Se(14)	29(2)	20(2)	22(2)	0	6(1)	0
Se(15)	26(2)	27(2)	30(2)	0	7(2)	0
Se(16)	23(2)	27(3)	38(2)	0	7(2)	0
Se(17)	33(3)	24(3)	23(2)	0	4(2)	0
Se(18)	27(2)	25(3)	29(2)	0	8(2)	0
Se(19)	23(3)	25(2)	37(3)	0	2(2)	0
Se(20)	23(2)	31(3)	34(2)	0	5(2)	0
Se(21)	28(2)	27(2)	19(2)	0	5(2)	0
Se(22)	27(2)	30(2)	21(2)	0	8(2)	0

表3-9 Fe₂Ag₅Sb₁₃Se₂₄ 化合物中各原子的非均向熱參數值

Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for Fe₂Ag₅Sb₁₃Se₂₄. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi [h^2 a^* 2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Fe(1)	27(1)	41(1)	48(1)	0	-4(1)	0
Sb(2)	47(2)	40(2)	29(1)	0	-9(1)	0
Sb(3)	46(2)	39(2)	33(1)	0	-9(1)	0
Ag(4)	30(1)	31(1)	31(1)	0	7(1)	0
Ag(5)	24(1)	27(2)	35(1)	0	6(1)	0
Sb(6)	31(2)	33(2)	61(2)	0	7(1)	0
Sb(7)	27(2)	30(2)	34(1)	0	12(1)	0
M(8)	25(2)	28(2)	26(1)	0	9(1)	0
Sb(9)	36(2)	28(2)	31(2)	0	6(1)	0
Sb(10)	44(2)	34(2)	32(2)	0	11(1)	0
Se(11)	26(2)	24(2)	28(2)	0	1(2)	0
Se(12)	24(2)	28(2)	40(2)	0	2(2)	0
Se(13)	22(2)	25(2)	33(2)	0	4(2)	0
Se(14)	45(2)	20(2)	33(2)	0	24(2)	0
Se(15)	26(2)	35(2)	21(1)	0	6(1)	0
Se(16)	51(3)	28(2)	45(2)	0	31(2)	0
Se(17)	33(2)	34(2)	18(1)	0	6(1)	0
Se(18)	33(2)	32(2)	21(1)	0	4(1)	0
Se(19)	25(2)	28(2)	18(1)	0	5(1)	0
Se(20)	19(2)	25(2)	45(2)	0	-1(2)	0
Se(21)	25(2)	23(2)	24(2)	0	7(1)	0
Se(22)	25(2)	25(2)	29(2)	0	8(1)	0

表3-10 選擇MnAgBi₃Se₆ 化合物中各陰陽離子間距
Bond lengths (Å) for MnAgBi₃Se₆

M(1)-Se(14)	2.63(2)	M(6)-Se(20)	2.831(11)
M(1)-Se(13)	2.62(2)	M(6)-Se(16) ×2	2.872(9)
M(1)-Se(12) ×2	2.836(16)	M(6)-Se(18) ×2	2.946(9)
M(1)-Se(11) ×2	2.813(16)	M(6)-Se(15)	2.959(14)
M(2)-Se(11)	2.737(8)	M(7)-Se(21)	2.677(12)
M(2)-Se(14) ×2	2.849(7)	M(7)-Se(19) ×2	2.860(8)
M(2)-Se(12) ×2	3.129(7)	M(7)-Se(17) ×2	2.925(10)
M(3)-Se(12)	2.720(9)	M(7)-Se(15)	3.052(15)
M(3)-Se(13) ×2	2.840(7)	M(8)-Se(22)	2.715(11)
M(3)-Se(11) ×2	3.138(6)	M(8)-Se(20) ×2	2.846(8)
M(4)-Se(16) ×2	2.877(13)	M(8)-Se(18) ×2	2.951(10)
M(4)-Se(15) ×2	2.875(13)	M(8)-Se(16)	3.041(15)
M(4)-Se(18)	2.883(17)	M(9)-Se(22) ×2	2.741(8)
M(4)-Se(17)	2.908(17)	M(9)-Se(13)	2.827(11)
M(5)-Se(19)	2.857(11)	M(9)-Se(18)	2.893(13)
M(5)-Se(15) ×2	2.856(10)	M(9)-Se(20) ×2	3.033(9)
M(5)-Se(17) ×2	2.970(10)	M(10)-Se(21) ×2	2.780(8)
M(5)-Se(16)	2.985(14)	M(10)-Se(14)	2.852(12)
		M(10)-Se(17)	2.901(12)
		M(10)-Se(19) ×2	3.008(8)

表3-11 選擇MnAgSb₃Se₆ 化合物中各陰陽離子間距
Bond lengths (Å) for MnAgSb₃Se₆.

M(1)-Se(13)	2.571(11)	M(6)-Se(16) ×2	2.840(4)
M(1)-Se(14)	2.585(11)	M(6)-Se(20)	2.848(6)
M(1)-Se(11) ×2	2.827(8)	M(6)-Se(15)	2.873(6)
M(1)-Se(12) ×2	2.834(8)	M(6)-Se(18) ×2	2.886(4)
M(2)-Se(11)	2.626(5)	M(7)-Se(21)	2.661(6)
M(2)-Se(14) ×2	2.773(4)	M(7)-Se(19) ×2	2.789(4)
M(2)-Se(12) ×2	3.065(4)	M(7)-Se(17) ×2	2.959(5)
M(3)-Se(12)	2.599(4)	M(8)-Se(22)	2.643(6)
M(3)-Se(13) ×2	2.786(4)	M(8)-Se(20) ×2	2.786(4)
M(3)-Se(11) ×2	3.063(4)	M(8)-Se(18) ×2	2.965(4)
M(4)-Se(16) ×2	2.859(6)	M(9)-Se(22) ×2	2.685(5)
M(4)-Se(18)	2.862(7)	M(9)-Se(13)	2.733(6)
M(4)-Se(15) ×2	2.872(6)	M(9)-Se(18)	2.901(7)
M(4)-Se(17)	2.874(7)	M(9)-Se(20) ×2	3.057(5)
M(5)-Se(15) ×2	2.833(4)	M(10)-Se(21) ×2	2.693(5)
M(5)-Se(19)	2.856(6)	M(10)-Se(14)	2.707(6)
M(5)-Se(17) ×2	2.884(5)	M(10)-Se(17)	2.893(7)
M(5)-Se(16)	2.887(6)	M(10)-Se(19) ×2	3.053(5)

表3-12 選擇 $\text{Fe}_2\text{Ag}_5\text{Sb}_{13}\text{Se}_{24}$ 化合物中各陰陽離子間距
Bond lengths (Å) $\text{Fe}_2\text{Ag}_5\text{Sb}_{13}\text{Se}_{24}$.

Fe(1)-Se(16)	2.47(1)	Sb(6)-Se(13)	2.870(5)
Fe(1)-Se(14)	2.51(1)	Sb(6)-Se(11) ×2	2.881(4)
Fe(1)-Se(17) ×2	2.867(6)	Sb(6)-Se(12) ×2	2.902(4)
Fe(1)-Se(18) ×2	2.880(7)	Sb(6)-Se(22)	2.937(5)
Sb(2)-Se(17)	2.598(4)	Sb(7)-Se(19)	2.682(4)
Sb(2)-Se(14) ×2	2.834(4)	Sb(7)-Se(20) ×2	2.802(3)
Sb(2)-Se(18) ×2	2.996(3)	Sb(7)-Se(21) ×2	2.982(4)
Sb(3)-Se(18)	2.607(4)	M(8)-Se(15)	2.683(4)
Sb(3)-Se(16) ×2	2.846(4)	M(8)-Se(13) ×2	2.801(3)
Sb(3)-Se(17) ×2	2.988(3)	M(8)-Se(11) ×2	2.985(4)
Ag(4)-Se(21)	2.858(5)	Sb(9)-Se(16)	2.628(5)
Ag(4)-Se(11)	2.864(5)	Sb(9)-Se(15) ×2	2.754(3)
Ag(4)-Se(22) ×2	2.889(5)	Sb(9)-Se(11)	3.059(5)
Ag(4)-Se(12) ×2	2.894(5)	Sb(10)-Se(14)	2.653(4)
Ag(5)-Se(12)	2.876(5)	Sb(10)-Se(19) ×2	2.743(3)
Ag(5)-Se(21) ×2	2.882(4)	Sb(10)-Se(21)	3.073(4)
Ag(5)-Se(22) ×2	2.904(4)		
Ag(5)-Se(20)	2.916(5)		

3-3 X 光吸收光譜量測結果

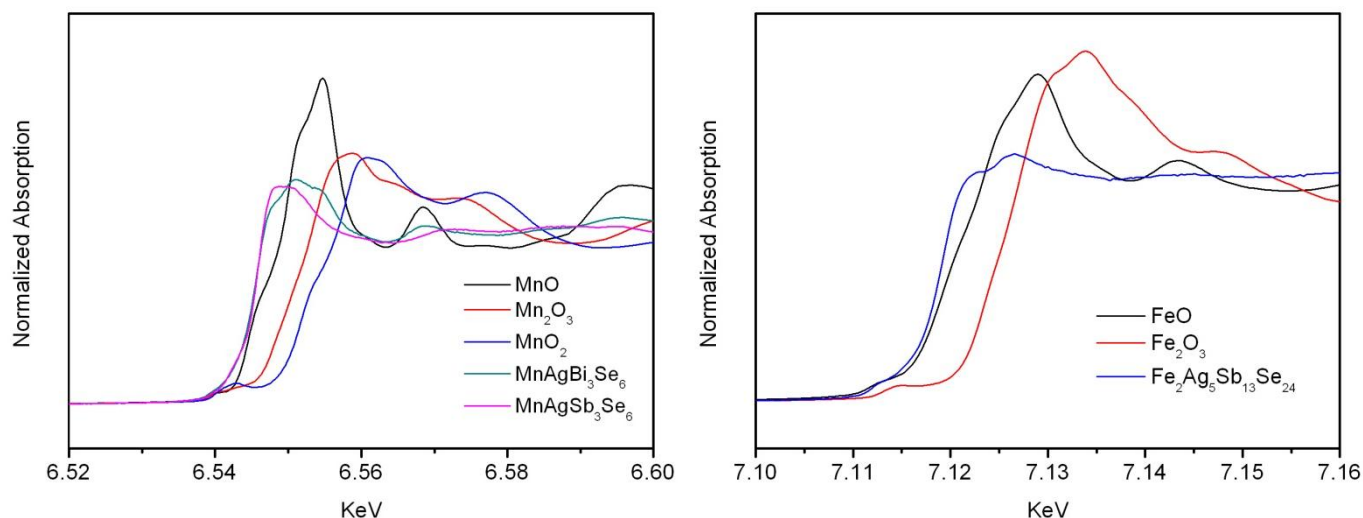


圖 3-2 X 光吸收光譜圖

為了確定本篇論文之化合物中 Mn 或 Fe 的氧化態，我們以 X 光吸收光譜與已知氧化態之標準物比較⁴⁹。我們以圖 3-2 之數據作一次微分的最大值，代表邊上斜率最大處量化為 absorption edge，整理於表 3-13。可以發現化合物 $\text{MnAgBi}_3\text{Se}_6$ 和 $\text{MnAgSb}_3\text{Se}_6$ 與 MnO 最接近，可確定 Mn 為正二價之氧化態。化合物 $\text{Fe}_2\text{Ag}_5\text{Sb}_{13}\text{Se}_{24}$ 與 FeO 最接近，可確定 Fe 同為正二價之氧化態。

表 3-13 各化合物之 X-ray absorption edge 比較

$\text{MnO}(\text{Mn}^{2+})$	6.54449 KeV	Fe	7.11081 KeV
$\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}^{3+})$	6.5538 KeV	$\text{FeO}(\text{Fe}^{2+})$	7.11885 KeV
$\text{MnO}_2(\text{Mn}^{4+})$	6.558 KeV	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}^{3+})$	7.1234 KeV
$\text{MnAgBi}_3\text{Se}_6$	6.54581 KeV	$\text{Fe}_2\text{Ag}_5\text{Sb}_{13}\text{Se}_{24}$	7.11955 KeV
$\text{MnAgSb}_3\text{Se}_6$	6.54609 KeV		

3-4 熱分析量測結果

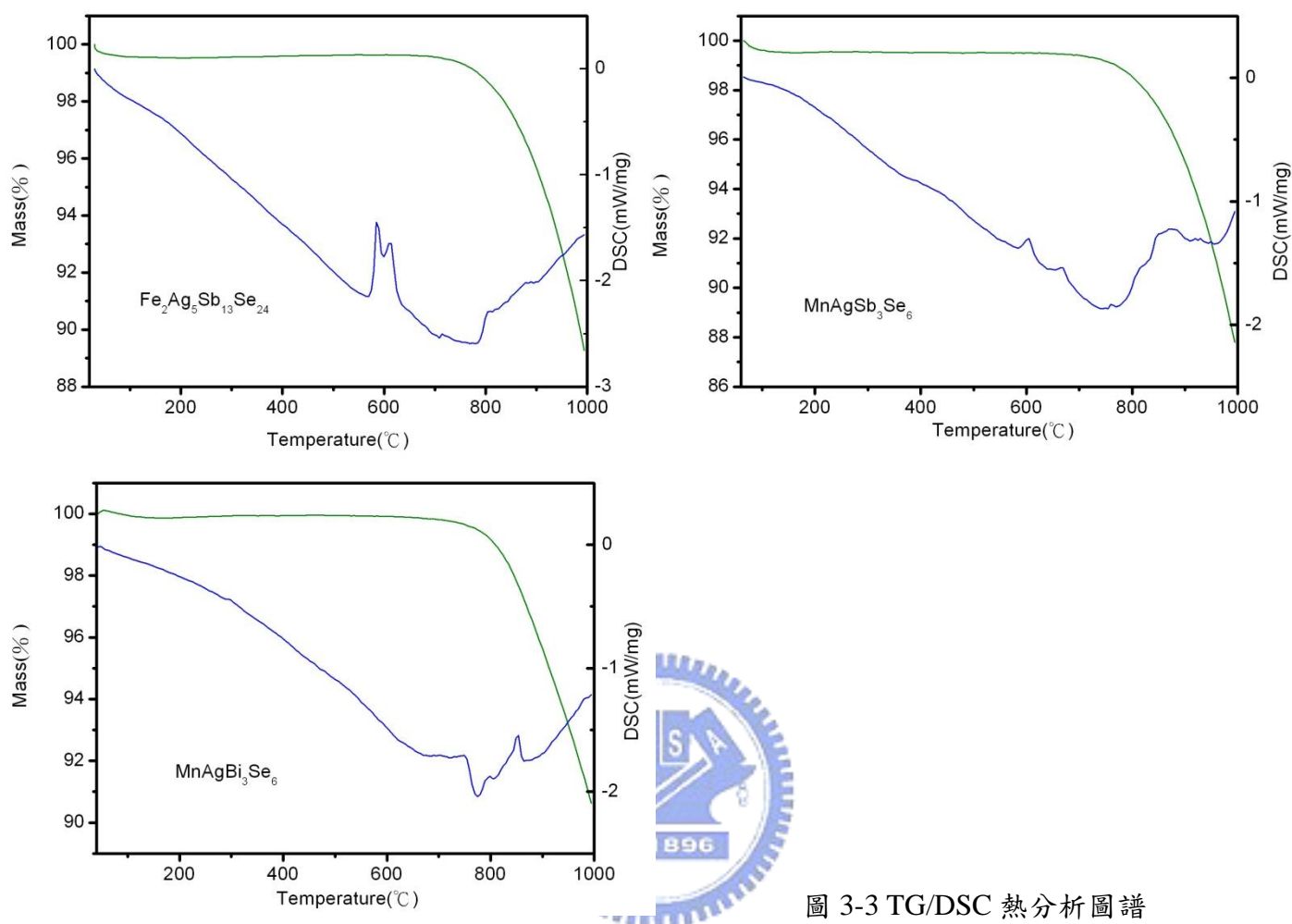


圖 3-3 TG/DSC 熱分析圖譜

化合物約在 700°C 開始發生大量的氯化造成熱重損失，在此溫度之前並沒有像純化條件中所提到，有零星之熱重變化，相對上應是較純之樣品。 $\text{Fe}_2\text{Ag}_5\text{Sb}_{13}\text{Se}_{24}$ 之 DSC 部分，在氯化溫度之前有明顯的吸熱峰，推測可能有相變化或熔化發生，也有可能是化合物氯化前之裂解反應的吸熱峰，此部分將以氯化溫度之前的來回升降溫過程量測 DSC 實驗，觀察升溫過程與降溫過程是否都有吸放熱峰，作更進一步的確認。

3-5 電導係數及 Thermopower 係數量測結果

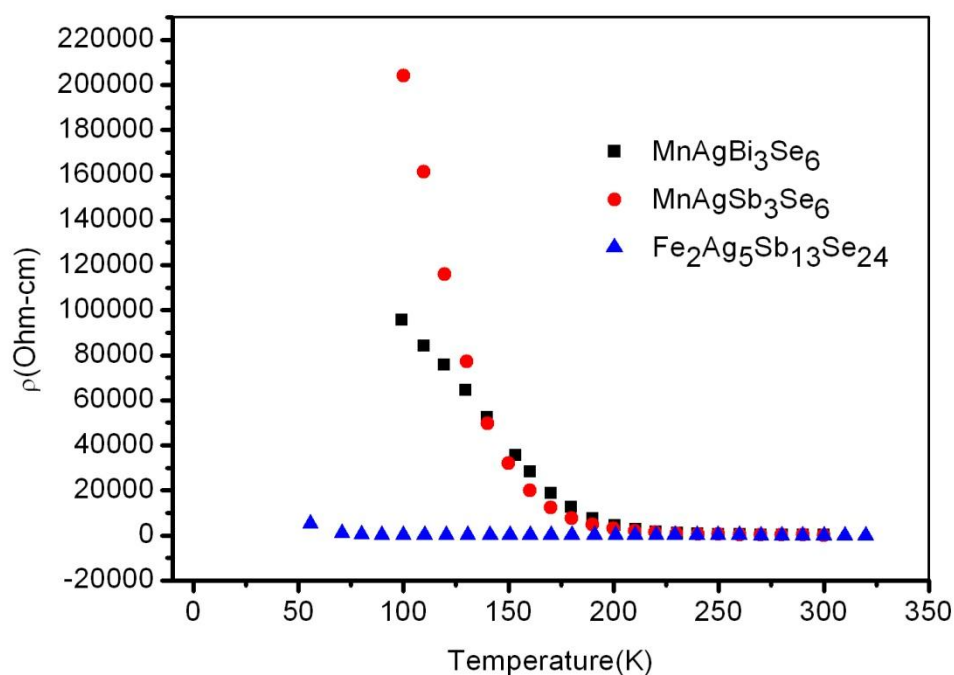


圖 3-4 電阻率對溫度之分佈圖

圖 3-4 展示本篇論文之三個化合物的電阻率於不同溫度下的變化情形。其中含 Mn 的兩化合物 $\text{MnAgBi}_3\text{Se}_6$ 、 $\text{MnAgSb}_3\text{Se}_6$ ，在測量的溫度範圍內，呈現大電阻的半導體行為。 $\text{MnAgBi}_3\text{Se}_6$ 從 100K 的電阻率 $9.65 \times 10^4 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ ，隨著溫度上升電阻率一路下降到 300K 的 $87.5 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ 。化合物 $\text{MnAgSb}_3\text{Se}_6$ 從 100K 的電阻率 $2.401 \times 10^5 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ ，隨著溫度上升電阻率一路下降到 300K 的 $1.307 \times 10^2 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ 。

在化合物 $\text{Fe}_2\text{Ag}_5\text{Sb}_{13}\text{Se}_{24}$ 方面，溫度範圍內的電阻率明顯比含 Mn 的其它兩個化合物小很多，從 55.7K 最大的 $5.215 \times 10^3 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ ，隨著溫度上升電阻率一路下降到 320K 的 $1.460 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$

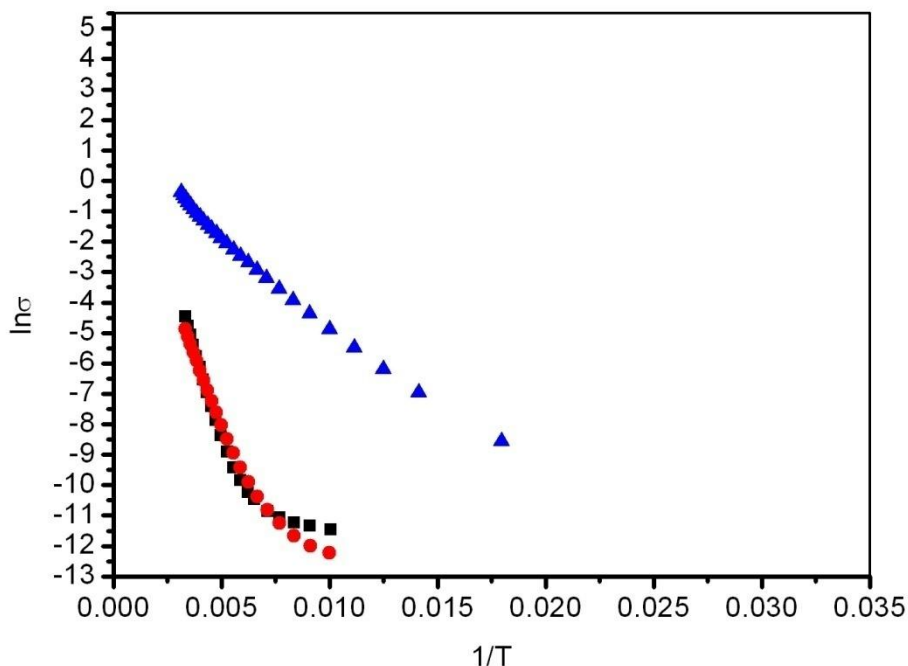


圖 3-5 電導係數取自然對數對溫度之分布圖

圖 3-5 以電導係數取自然對數對溫度作圖，沒有得到一般半導體線性的行為，整個範圍內無法以一般 activation law 描述。不過含 Mn 的兩個化合物，在 200K 到 300K 的溫度範圍內，依然有其線性行為。化合物 $\text{MnAgBi}_3\text{Se}_6$ 在 $R^2 = 0.9992$ 的線性水準下，計算其半導體能距為 0.382eV。化合物 $\text{MnAgSb}_3\text{Se}_6$ 在 $R^2 = 0.9988$ 的線性水準下，計算其半導體能距為 0.327eV。在 200K 以下偏離線性的行為，可能與載子流動力隨溫度相關的因素有關，或是有多種不同活化載子的來源也有可能造成活化能不同。受到磁性因素的影響，也常見如此的情形發生⁵⁰。 $\text{Fe}_2\text{Ag}_5\text{Sb}_{13}\text{Se}_{24}$ 同樣 200K 到 300K 的溫度範圍內，在 $R^2 = 0.9959$ 的線性水準下，計算其半導體能距為 0.140eV。

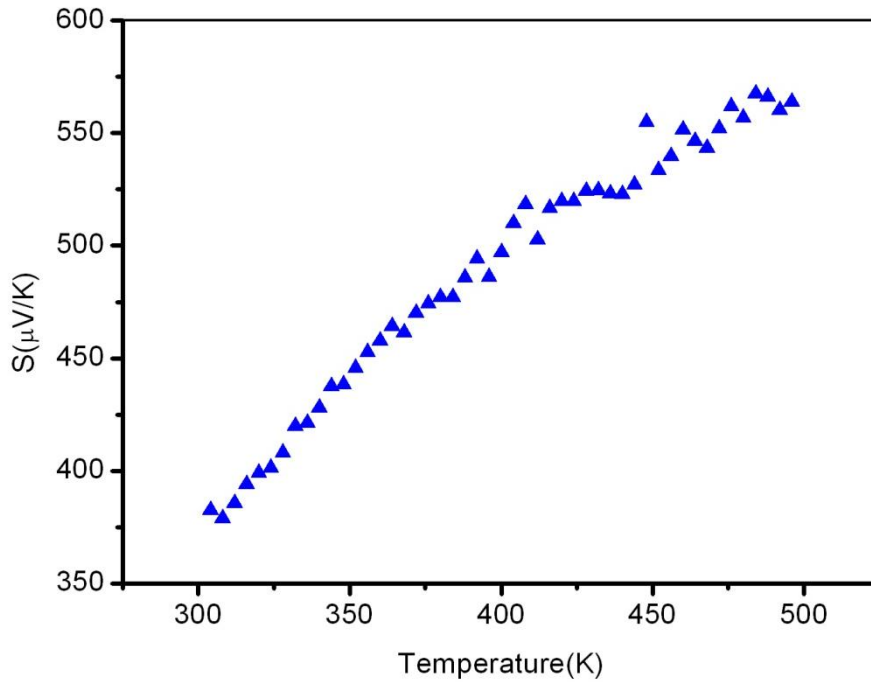


圖 3-6 Seebeck 係數對溫度之分布圖

化合物 $\text{MnAgBi}_3\text{Se}_6$ 、 $\text{MnAgSb}_3\text{Se}_6$ ，由於電阻過大而無法量測 Thermopower 係數。圖 3-6 展示化合物 $\text{Fe}_2\text{Ag}_5\text{Sb}_{13}\text{Se}_{24}$ 在溫度 300K 到 500K 的範圍內量測結果，顯示材料為 P 型半導體，Thermopower 係數分布約從室溫的 $380 \mu\text{V/K}$ 隨著溫度上升而一路增加到 $600 \mu\text{V/K}$ 左右。與目前較佳之 P 型半導體熱電材料比較，BiSbTe 奈米結構合金在室溫以上最大約 $250 \mu\text{V/K}$ 左右⁵¹。商品化熱電致冷片， $\text{Bi}_{0.55}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 組成，室溫約 $250 \mu\text{V/K}$ 到高溫 500K 達最大約 $300 \mu\text{V/K}$ ⁵²。

3-6 反射式吸收光譜量測結果

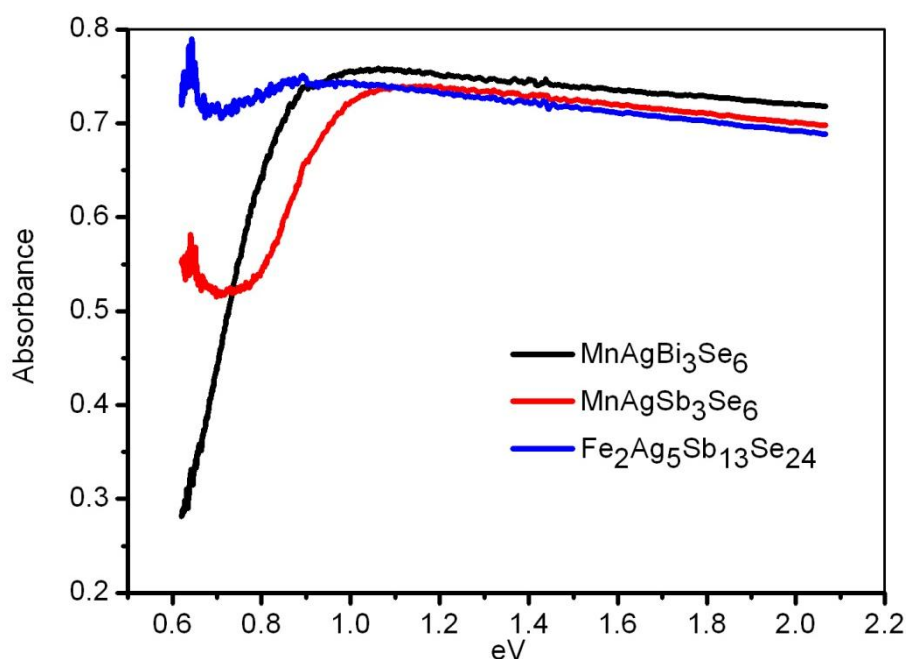


圖 3-7 反射式吸收光譜

量測 UV-VIS 吸收光譜的目的，是希望可以從化合物的光學特性的資訊得知其半導體能距。理論上化合物對光開始有吸收的能量，會剛好落在半導體能距的能量，因為光能量要足夠跨過能距才有能階可以被激發。此實驗所用到的光波長範圍從 600nm 到 2000nm，對應能量是 2.07eV 到 0.62eV。但波長在 1800nm 以上(小於 0.69eV)，容易受到水氣的散射干擾，而無法呈現待測樣品真實的樣貌。從圖 3-7 可以看見小於 0.7 eV 的吸收度，不像別的能量區域呈現平滑的趨勢，雖然相對於 1eV 以上，在此區域的吸收度較小，但是難以判斷化合物是在什麼能量開始有吸收。另外由於儀器的限制，波長最長只到 2000nm(能量最小 0.62eV)，就圖形看來還無法判斷化合物對光開始有吸收的轉折是在何處，所以推斷化合物的能距皆小於 0.62eV。

3-7 磁化率量測結果

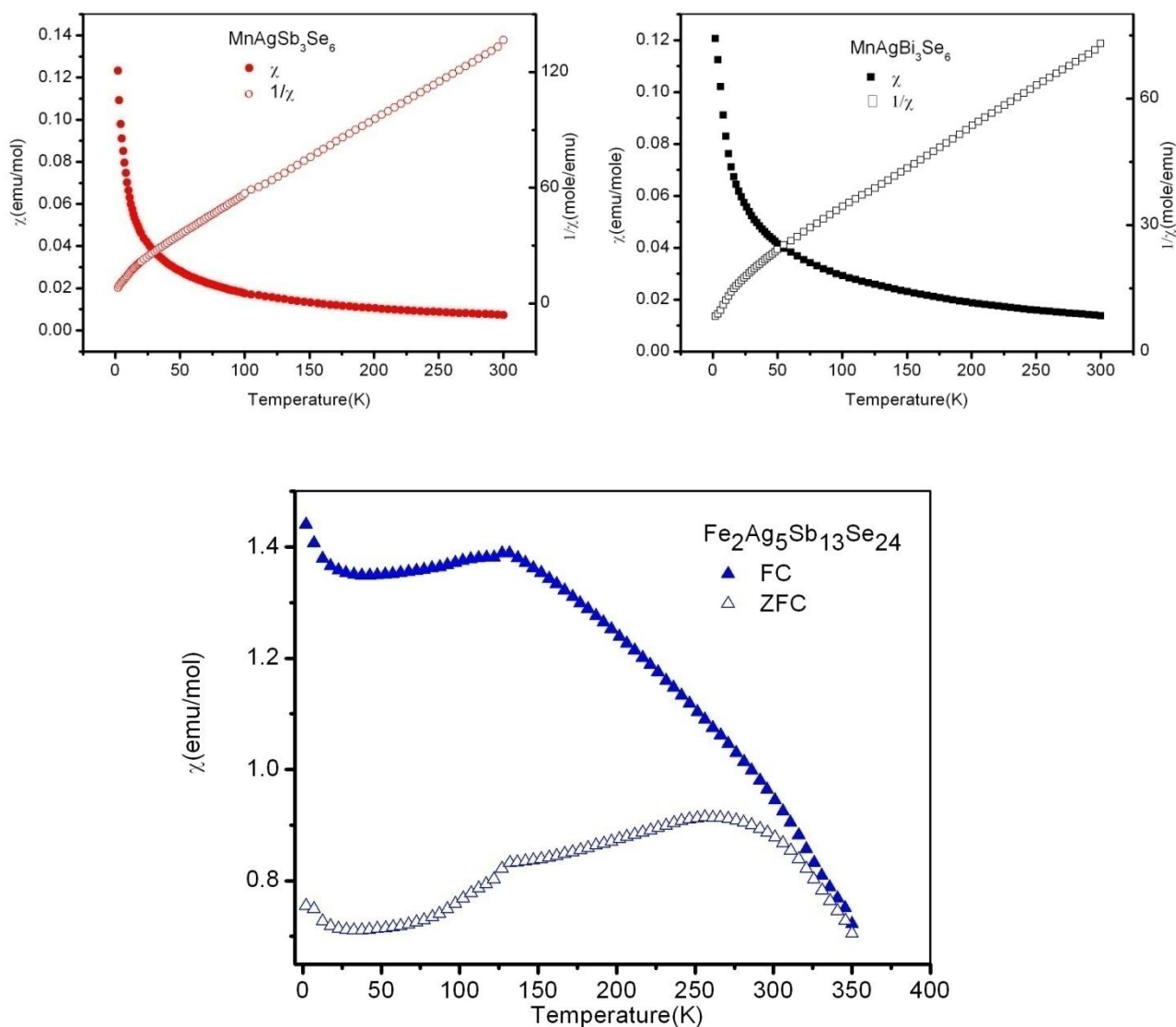


圖 3-8 外加磁場 1000 高斯下，溫度 2K~300K。標誌實心為莫耳磁化率對溫度變化曲線圖。標誌空心為莫耳磁化率倒數對溫度變化曲線圖。

觀察圖 3-8，含 Mn 之兩種化合物 $\text{MnAgBi}_3\text{Se}_6$ 、 $\text{MnAgSb}_3\text{Se}_6$ ，莫耳磁化率隨溫度下降而上升之趨勢，此種類型之分布為一般順磁性。圖中同時有表示化合物之莫耳磁化率倒數對溫度的變化，在高溫部分是線性關係，遵守 Curie-Weiss law²⁶:

$$\chi = \frac{C}{(T-\theta)} \quad \dots(2)$$

為了更精確描述順磁性之行為，我們加入與溫度無關順磁項 (Temperature-independent term, χ_0) 包含庖立(Pauli)與范列克(Van Vleck)順磁性貢獻^{26,53}，更精確地修正 Curie-Weiss law²⁶:

$$\chi = \frac{C}{(T-\theta)} + \chi_0 \quad \dots(3)$$

接下來我們即利用 Origin 8.0 軟體編寫出公式(3)，將實驗所得之莫耳磁化率(χ)與對應之溫度(T)輸入，利用軟體作數值逼近，找出公式(3)之未知參數 Curie constant (C)、 θ temperature 和 Temperature-independent term(χ_0)的最佳值。換句話說，以最佳值代入公式(3)算出溫度範圍內之莫耳磁化率(χ)與對應之溫度(T)是最貼近實驗結果的。我們即可以求得之 χ_0 修正實驗之莫耳磁化率(χ)，爭取更加精確的一般順磁性之磁化率貢獻($m = \chi - \chi_0$)。

化合物 $\text{MnAgBi}_3\text{Se}_6$ 在溫度 30K~300K 範圍內，利用上述方法。在 $R^2 = 0.99935$ 的逼近水準下，求得 $C = 4.17(8)\text{emu} \cdot \text{K/mole}$ 、 $\theta = -54(1)\text{K}$ 和 $\chi_0 = 0.0023(2)\text{emu/mole}$ 。 θ 小於零說明化合物為反鐵磁性物質。利用 $\chi_0 = 0.0023(2)\text{emu/mole}$ 代入 $m = \chi - \chi_0$ 求精確的一般順磁性之磁化率貢獻。將 m 代入公式(4)⁵⁴：

$$\rho_{eff} = 2.828\sqrt{m \times T} \mu_B \quad \dots(4)$$

求得每個溫度對應之 ρ_{eff} (effective moment)，將溫度範圍內之 ρ_{eff} 平均等於 $4.73 \mu_B$ 。

化合物 $\text{MnAgSb}_3\text{Se}_6$ 在溫度範圍 100K~300K 內，在 $R^2 = 0.99938$ 的逼近水準下，求得 $C = 2.8(1)\text{emu} \cdot \text{K/mole}$ 、 $\theta = -54(4)\text{K}$ 和 $\chi_0 = 0.0005(2)\text{emu/mole}$ 。 θ 小於零同樣說明化合物為反鐵磁性物質。求得每個溫度對應之 ρ_{eff} (effective moment)，將溫度範圍內之 ρ_{eff} 平均等於 $4.18 \mu_B$ 。

沒有選入作數值逼近的低溫區域，莫耳磁化率倒數對溫度的變化

已遠離直線區域，明顯偏離 Curie-Weiss law，但依然是順磁行為，卻沒有如反鐵磁隨溫度下降而磁化率下降的有序排列情形出現。原因可能與理論計算結果得知，反鐵磁有序排列是層與層間非等向性的偶合作用有關⁵⁰。而且厚層中 Mn 填佔的位置與數量，並不如薄層來的一致，也可能使參與有序排列的磁矩位置與數量不一，讓真正反鐵磁性有序排列的機會變小了，只出現在少數區域。磁矩大小無法以 spin-only 考慮 Mn^{2+} 理論磁矩為 $5.92 \mu_B$ 就可以簡單地描述。文獻中反鐵磁性之 MnSe，實驗量測所得 Mn 的磁矩 $4.45 \mu_B$ ^{55,56}，同樣小於 $5.92 \mu_B$ 許多。

化合物 $Fe_2Ag_5Sb_{13}Se_{24}$ 之磁化率隨溫度的變化，溫度在 320K 以下，ZFC(zero-field-cooled)與 FC(field-cooled) 之磁化率有很大的差異，以上則沒有。可以觀察到 127K 以上溫度之莫耳磁化率，最大從 127K 的 $0.69 \text{ emu/mole Fe ion}$ ($26.5 \mu_B$) 到 350K 的 $0.36 \text{ emu/mole Fe ion}$ ($31.7 \mu_B$)，高於 Fe^{2+} high spin 之 spin-only 的理論磁矩 $4.90 \mu_B$ ($1.00 \times 10^{-2} \text{ emu/mole at 300K}$)，且隨著溫度下降而上升類似趨向飽和的圖形，這樣的趨勢與一般鐵磁性物質在 Curie temperature 以下的行為相同²⁶，只是目前儀器的限制，無法量測到更高的溫度，觀察是否有 Curie temperature 之轉換溫度，及更高溫之一般順磁性行為的出現。在理論計算結果也是得到在薄層中之 Fe 原子的磁矩為鐵磁性有序排列的情形，並且不像含 Mn 的化合物，受到厚層內有反平行排列之磁矩偶合的可能。皆可合理說明此化合物為鐵磁性物質。127K 以下的溫度之莫耳磁化率，展示與溫度沒有特定關係。在 122K 到 127K 之間可能發生磁性結構的相轉變，造成莫耳磁化率趨勢突然地改變。

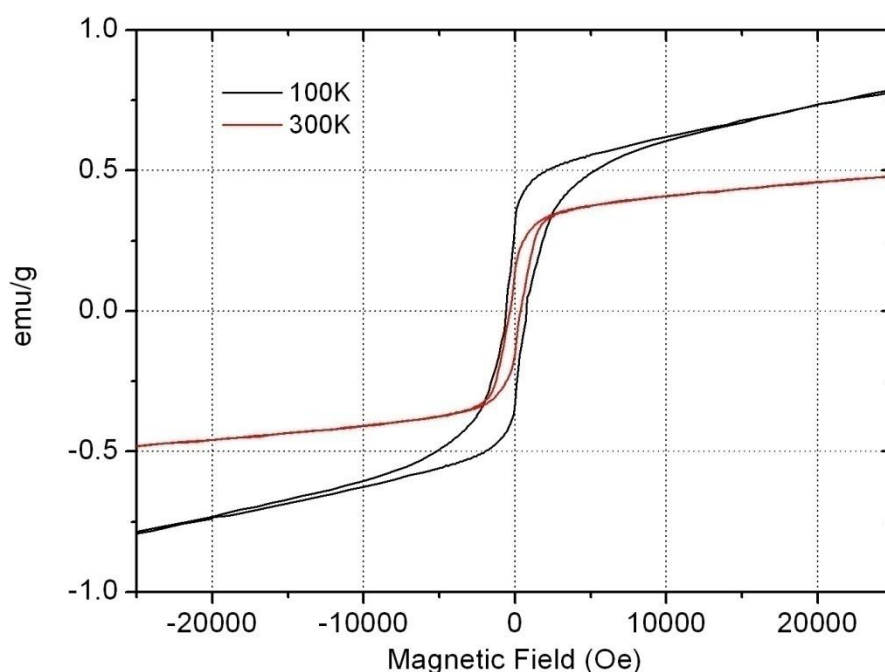


圖 3-9 $\text{Fe}_2\text{Ag}_5\text{Sb}_{13}\text{Se}_{24}$ 在 100K 與 300K 的磁滯曲線。

圖 3-9 可清楚看出化合物 $\text{Fe}_2\text{Ag}_5\text{Sb}_{13}\text{Se}_{24}$ 在 100K 與 300K 下都具有磁滯現象，說明材料為鐵磁性。證明磁化率隨溫度變化之實驗的假設，材料的 Curie temperature 高於室溫。100K 時，材料的磁滯 $M_r = 1.33 \times 10^3 \text{ emu/mole}$ ，矯頑力 $H_c = 613 \text{ Oe}$ 。300K 時，材料的磁滯 $M_r = 6.22 \times 10^2 \text{ emu/mole}$ ，矯頑力 $H_c = 355 \text{ Oe}$ 。日常應用矯頑力的範圍：需大矯頑力如，揚聲器中的永久性磁鐵約 600 Oe，特高穩定性磁鐵約 1 T；需小矯頑力如，商用變壓器約 0.5 Oe²⁶。

3-8 電子結構分析

電子結構計算使用 LMTO(the tight-binding linear muffin tin orbital)^{38,39}。程式本身有些許限制，每個原子位置只能輸入一種元素，代表此一位置是百分之百的填佔率，而不能有部分填佔或是混合填佔的計算模型。所以對於本篇論文的化合物，有許多位置是混合填佔的，理論計算所用的模型就可能跟真實情況有所落差。我們會將對稱性降低或者加大原始單元晶胞的方式，以爭取更多的原子位置，讓我們有更大的自由度可以去排列組合出更多種的填佔模型，才可以幫助我們輸入較貼近真實情況的計算模型與較多機會歸納出理論計算所告訴我們的資訊。

本篇論文的三個化合物的陽離子，在 M1 這個位置皆填佔第一列過渡金屬(Mn 或 Fe)，M2、M3 同樣是沒有特別爭議地填佔主族元素(Sb 或 Bi)，所以我們將固定此兩個位置用如此的填佔方式。其它在厚層的陽離子位置(M4-M10)就會有混合填佔的可能，所以就有許多填佔模型。理論計算化合物的比例是參考得到純相之純化反應實施的比例。

在實驗之初，我們先比較過渡金屬的輸入與否對計算結果的影響。圖 3-10 即是計算的模型中是否有輸入 Mn 原子的態密度比較圖，圖 3-10b 是化合物 $\text{MnAgBi}_3\text{Se}_6$ (表 3-14、19 號模型)，M1 填入 Mn，其他位置如上述配合出來的模型。圖 3-10a 是以已知的等結構化合物 $\text{Ag}_3\text{Bi}_7\text{S}_{12}$ 的填佔方式，用 $\text{MnAgBi}_3\text{Se}_6$ 的晶胞常數，並將 S 改成 Se 所作的計算結果。在圖 3-10a 中有很明顯的能距現象，而在圖 3-10b 則沒有。並且在圖 3-10b 中費米能階附近有很尖銳的能階密度分布，其大部分是由 Mn 的 d 軌域所貢獻的。這樣的結果告訴我們 Mn 之 d 軌域對化合物的物理性質可能有重要的影響⁵⁷。

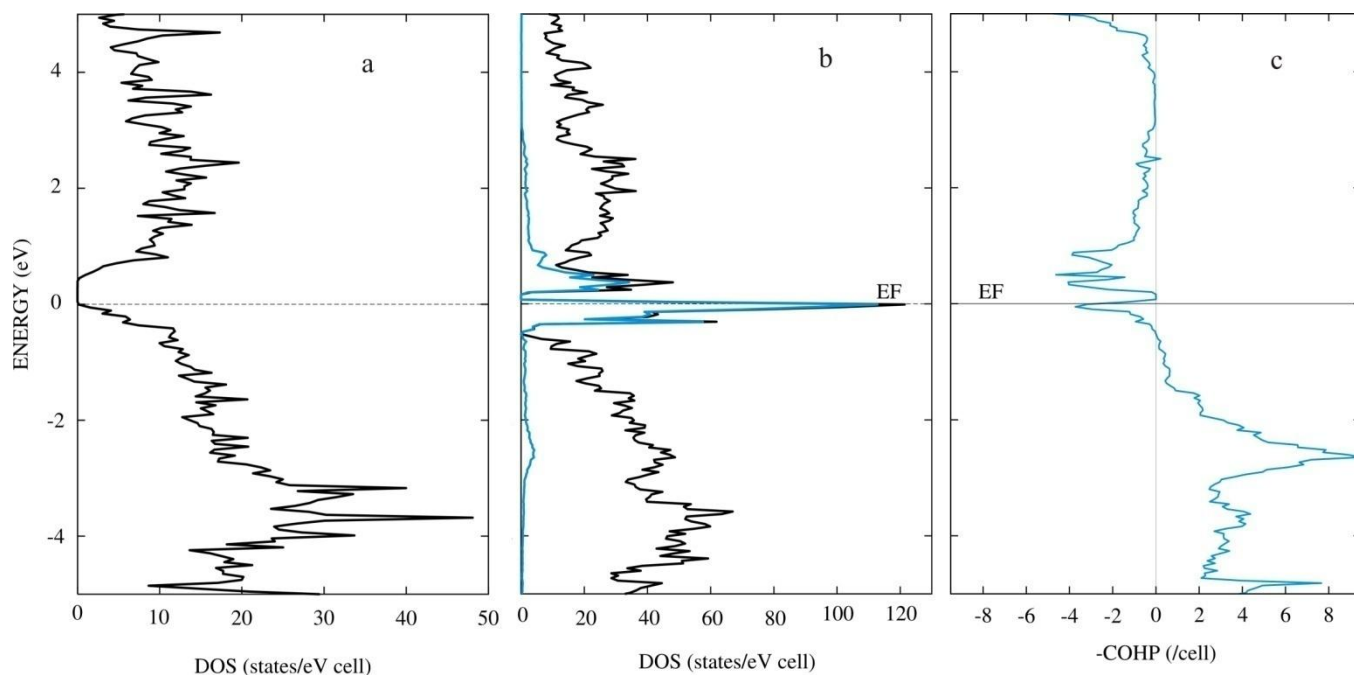


圖 3-10 a. “ $\text{Ag}_3\text{Bi}_7\text{Se}_{12}$ ” 的 total DOS。b. $\text{MnAgBi}_3\text{Se}_6$ 的 DOS 分布圖，黑色線是 total DOS 和藍色線是 Mn 之 d 軌域的 partial DOS。c. Mn-Se 的 COHP 圖。

另外針對此結果我們先去了解此化合物 $\text{MnAgBi}_3\text{Se}_6$ 的電導係數對不同溫度的測量，發現有隨溫度上升而電導係數上升的半導體性質，此實驗的結果應該要得到能態密度圖在費米能階附近為有能距的結果，而計算卻非如此。因此我們推測，Mn 的 d 軌域由於只有 5 個電子，會有電子未成對的情形發生，物理意義上常是具有磁性的物質。並且在圖 3-10c 中可看見費米能階附近，Mn-Se 有強的反鍵結作用，貢獻費米能階附近的能態密度，如此一來就可能因為(外加磁場)或自發性電子自旋極化(spín polarizations)⁵⁷，使得不同自旋方向之電子的能量有所不同。即可使原本擠在相同能階上但自旋方向不同的電子(如圖 3-10b)，因為自旋極化而能態密度可以分開成高低兩個能階。所以我們接下來會針對第一列過渡金屬(Mn 或 Fe)的 d 軌域作電子自旋極化的理論計算，期待在費米能階附近的能態密度可以因此分開成兩個能階。

表 3-14 MnAgBi₃Se₆ 之理論計算模型

<i>Cm</i> → <i>P2</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
M1a	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn
M1b	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn
M2a	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi
M2b	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi
M3a	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag
M3b	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag
M4a	Mn	Ag	Mn	Mn	Mn	Mn	Ag	Ag	Ag	Ag	Bi
M4b	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Ag	Bi	Bi	Bi	Mn	Bi
M5a	Ag	Mn	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Mn
M5b	Bi	Bi	Bi	Ag	Bi	Bi	Bi	Mn	Bi	Bi	Bi
M6a	Bi	Bi	Ag	Bi	Bi	Bi	Mn	Bi	Bi	Bi	Ag
M6b	Bi	Bi	Bi	Bi	Ag	Bi	Bi	Bi	Mn	Bi	Bi
$\Delta E(\text{eV}/\text{formula})$ (relative to the number7)	-1.63	-1.72	-0.66	diver	diver	diver	0	-1.29	diver	diver	diver

<i>Cm</i> → <i>P2</i>	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
M1a	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn
M1b	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn
M2a	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi
M2b	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi
M3a	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag
M3b	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag
M4a	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi
M4b	Bi	Bi	Ag	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Ag	Bi	Bi
M5a	Mn	Mn	Mn	Ag	Ag	Ag	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi
M5b	Ag	Bi	Bi	Bi	Mn	Bi	Ag	Bi	Bi	Bi	Ag
M6a	Bi	Bi	Bi	Mn	Bi	Bi	Mn	Mn	Mn	Ag	Bi
M6b	Bi	Ag	Bi	Bi	Bi	Mn	Bi	Ag	Bi	Mn	Mn
$\Delta E(\text{eV}/\text{formula})$ (relative to the number7)	-1.63	-2.26	-1.29	-1.63	-2.63	diver	-2.35	-1.60	diver	-1.60	-2.09

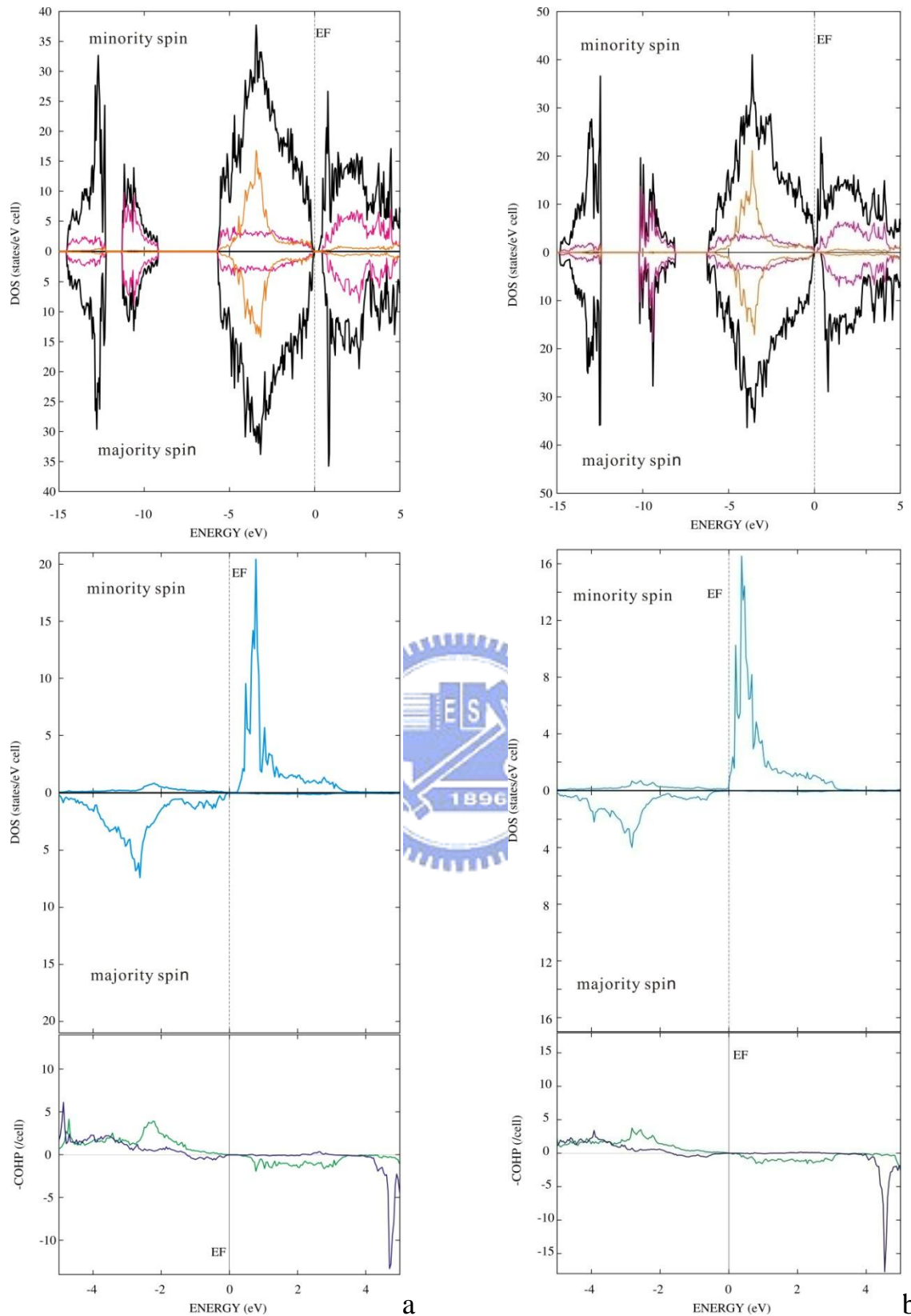


圖 3-11 a. $\text{MnAgBi}_3\text{Se}_6$ 與 b. $\text{MnAgSb}_3\text{Se}_6$ 之 TDOS、PDOS 和 Mn-Se 之 COHP 圖。黑色為 total DOS，粉紅色為 15 族元素，橘色為 Ag，藍色為 Mn，紫色為 majority spin，綠色為 minority spin。

經過自旋極化的理論計算之後，我們可以發現不論 DOS 或 COHP，特別在費米能階附近，都跟原本非磁性計算(nonmagnetic calculations)的分布有顯著的不同，如圖 3-11。但這在全填滿的電子組態陽離子 Ag 或 Sb 並不明顯，可說大部分由 Mn 的 3d 軌域所帶來的改變，它不在費米能階左右仍然呈現最大的態密度，原本反鍵結的能階因電子自旋極化分開在費米能階上下，exchange splitting⁵⁸ 高達 2.5eV 以上。因而造就一重要的差異，就是在費米能階之上打開了一窄小的能距 (0.2eV)，說明化合物應是一種半導體材料。

計算 MnAgSb₃Se₆ 與 MnAgBi₃Se₆ 兩化合物，是以空間群 *P2* 符合計算需求。如同晶體結構解析過程，在厚層的原子填佔一樣有多種排列組合的可能(30 種)，MnAgBi₃Se₆ 嘗試 20 多種(如表 3-14)結果皆與圖 3-10 b 相同，能量差異只排除了某些模型，厚層原子填佔依然沒有確定性。兩化合物我們以同樣的填佔模型(19 號模型)作計算提出來比較，如圖 3-11。表 3-15 是針對薄層中的 Mn 原子(Mn1a 與 Mn1b)以鐵磁性耦合的結果，在厚層中的 Mn 會自動偶合成反平行，其他原子則沒有，磁矩大小皆小於 Mn 兩個級數，造成 Mn 反鐵磁性排列的結果⁵⁹，其能量相對於非磁性計算也是有意義地降低至少 2eV/formula，表示電子自旋極化成反鐵磁性排列比較穩定。然而針對 Mn1a 與 Mn1b 以反鐵磁性耦合，計算則難以收斂，因此不變動原始晶胞下，表 3-15 的反鐵磁性結果應是最合理的模型。圖 3-12a 展示出計算結果所得到 Mn 的磁矩之相對方向，由於 Mn 在厚層的填佔並不一致與確定，如果 Mn 填佔於 M3 上，便是一種容易理解的一維反鐵磁性有序排列。文獻 MnSe 化合物磁矩大小以計算所得 $4.64 \mu_B$ ⁵⁵，與本篇 Mn 化合物似乎皆無法以 spin-only 考慮 Mn²⁺ 理論磁矩為 $5.92 \mu_B$ 就可以簡單的描述⁶⁰。

表 3-15 自旋極化理論計算結果之磁矩與總能量整理

	MnAgBi ₃ Se ₆	MnAgSb ₃ Se ₆
Mag.mom on Mn1a (μ_B)	4.312	4.262
Mag.mom on Mn1b (μ_B)	4.310	4.259
Mag.mom on Mn6a (μ_B)	-4.431	-4.348
Total moment(μ_B)	0.000	-0.000
ΔE (eV/formula)	-2.292	-2.063

(relative to the nonmagnetic calculation)

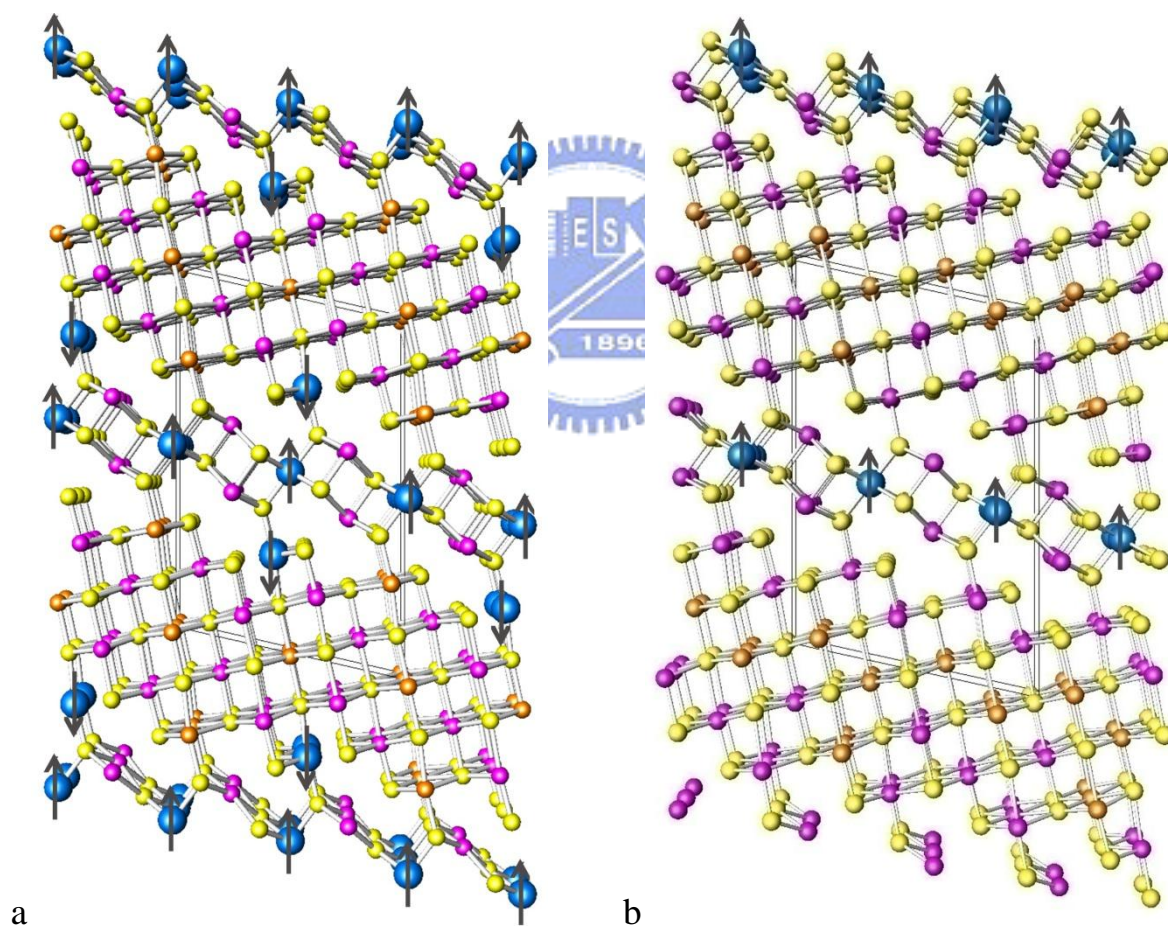


圖 3-12 理論計算之磁性結構 a. MnAgM₃Se₆(M = Sb or Bi) 、 b. Fe₂Ag₅Sb₁₃Se₂₄

箭頭為磁矩方向，藍色為 Mn 或 Fe，橘色為 Ag，粉紅色為 15 族元素，黃色為 Se。

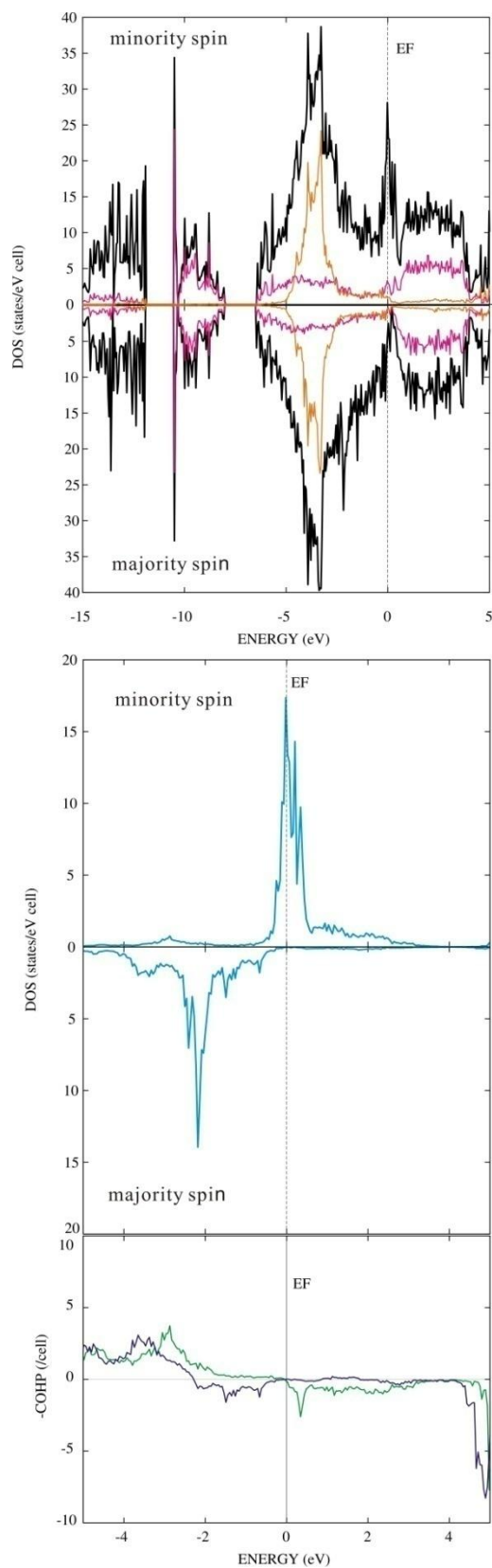


圖 3-13 $\text{Fe}_2\text{Ag}_5\text{Sb}_{13}\text{Se}_{24}$ 之 TDOS 跟 PDOS 和 Fe-Se 之 COHP 圖。黑色為 total DOS，粉紅色為 15 族元素，橘色為 Ag，藍色為 Mn，紫色為 majority spin，綠色為 minority spin。

化合物 $\text{Fe}_2\text{Ag}_5\text{Sb}_{13}\text{Se}_{24}$ 以空間群 Pm 符合計算需求，Fe 可分開為兩個獨立的位置，如表 3-18。雖然 4 號模型較為穩定，但無法作電子自旋極化理論計算。針對 1 與 2 號模型之 Fe 用鐵磁性偶合作計算，如圖 3-12b。1 號模型 majority spin 與 minority spin 同樣因為過渡金屬 Fe 經過電子自旋極化計算而有所不同，費米能階附近之能態密度為 Fe 的 nonbonding 定域化的電子所貢獻，雖然沒有分開的能距，依然呈現半導體行為¹²。總能量小於非磁性計算 1.365 eV/formula，較為穩定。計算得 Fe 的磁矩為 $2.869 \mu_B$ ，總磁矩為 $6.574 \mu_B$ 。



表 3-16 $\text{Fe}_2\text{Ag}_5\text{Sb}_{13}\text{Se}_{24}$ 之理論計算模型

$Cm \rightarrow Pm$	1	2	3	4
M1a	Fe	Fe	Fe	Fe
M1b	Fe	Fe	Fe	Fe
M2a	Sb	Sb	Sb	Sb
M2b	Sb	Sb	Sb	Sb
M3a	Sb	Sb	Sb	Sb
M3b	Sb	Sb	Sb	Sb
M4a	Ag	Ag	Ag	Ag
M4b	Ag	Ag	Ag	Ag
M5a	Ag	Ag	Sb	Sb
M5b	Ag	Ag	Sb	Sb
M6a	Sb	Sb	Sb	Sb
M6b	Sb	Sb	Sb	Sb
M7a	Sb	Sb	Sb	Sb
M7b	Sb	Sb	Sb	Sb
M8a	Ag	Sb	Sb	Ag
M8b	Sb	Ag	Ag	Sb
M9a	Sb	Sb	Ag	Ag
M9b	Sb	Sb	Ag	Ag
M10a	Sb	Sb	Sb	Sb
M10b	Sb	Sb	Sb	Sb
$\Delta E(\text{eV}/\text{formula})$	0	-0.00	diver	-4.00

(relative to the number 1)

第四章 總結

本論文成功以固態燒結法合成出具有礦物 Benjaminite 結構之新四元硒化合物 $\text{MnAgBi}_3\text{Se}_6$ 、 $\text{MnAgSb}_3\text{Se}_6$ 與 $\text{Fe}_2\text{Ag}_5\text{Sb}_{13}\text{Se}_{24}$ ，其中過渡元素(Mn 或 Fe)的參與幫助結構生成，也可得到純化的樣品。結構由兩層 NaCl-like 平行(001)面延伸但不同厚度的平板交替堆疊而成。

UV-VIS 反射式吸收光譜得知這些化合物能距小於 0.62eV。電導係數量測結果， $\text{MnAgBi}_3\text{Se}_6$ 與 $\text{MnAgSb}_3\text{Se}_6$ 為大電阻的半導體，室溫電阻率高達 100 Ohm·cm 左右。然而化合物 $\text{Fe}_2\text{Ag}_5\text{Sb}_{13}\text{Se}_{24}$ 電阻率就相對小了二個級數，室溫電阻率為 1.806 Ohm·cm。 $\text{Fe}_2\text{Ag}_5\text{Sb}_{13}\text{Se}_{24}$ 可量測 Thermopower 係數，從室溫的 380 $\mu\text{V/K}$ 隨著溫度上升而增加到 600 $\mu\text{V/K}$ 左右。磁性量測 $\text{Fe}_2\text{Ag}_5\text{Sb}_{13}\text{Se}_{24}$ 為鐵磁性， $\text{MnAgBi}_3\text{Se}_6$ 與 $\text{MnAgSb}_3\text{Se}_6$ 為反鐵磁性。估算含 Mn 化合之 effective moment 與理論計算結果或文獻之 MnSe 的計算與實驗都是 4-5 μ_B ，無法以 spin-only 考慮 Mn^{2+} 理論磁矩為 5.92 μ_B 就可以簡單地描述。

電子結構理論計算初始得到費米能階上具有尖銳的態密度，分析由過渡元素(Mn 或 Fe)d 軌域跟 Se 強的反鍵結作用所貢獻，推斷有自發性電子自旋極化(spin polarizations)的可能。經過電子自旋極化理論計算，造成不同自旋方向的能階分裂，果然得到能量較為穩定的結果，態密度就此在費米能階之上分裂出來，與電導係數量測同樣得到半導體的結果。同時也幫助我們認知化合物的磁性與磁性結構，得到 $\text{MnAgBi}_3\text{Se}_6$ 與 $\text{MnAgSb}_3\text{Se}_6$ 為反鐵磁性、 $\text{Fe}_2\text{Ag}_5\text{Sb}_{13}\text{Se}_{24}$ 為鐵磁性是較為穩定的模型。

參考文獻：

- (1) DiSalvo, F. J. *Science* **1999**, 285, 703-706.
- (2) Tritt, T. M. *Science* **1999**, 283, 804-805.
- (3) Service, R. F. *Science* **2004**, 306, 806-807.
- (4) 朱旭山 *工業材料雜誌* **2003**, 220, 93-103.
- (5) Wood, C. *Rep. Prog. Phys.* **1988**, 51, 459-539.
- (6) Sinani, S. S. G., G. N. *Zhurnal Sakharnoi Promyshlennosti* **1956**, 26.
- (7) Snyder, G. J.; Toberer, E. S. *Nat. Mater.* **2008**, 7, 105-114.
- (8) Hsu, K. F.; Loo, S.; Guo, F.; Chen, W.; Dyck, J. S.; Uher, C.; Hogan, T.; Polychroniadis, E. K.; Kanatzidis, M. G. *Science* **2004**, 303, 818-821.
- (9) Herbert, H. K.; Mumme, W. G. *Neues Jahrb. Mineral.* **1981**, 1981, 69-80.
- (10) Matsushita, Y.; Ueda, Y. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7830-7838.
- (11) Wang, K. C.; Lee, C. S. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 1415-1417.
- (12) 王冠程 四元新化合物 $(M_xIn_{1-x})Pb_4In_8X_{17}$ ($M = Mn, Fe, Cu, Ag, Au; X = S, Se; x = 0.5, 1$) 的合成、結構與物性分析; 交通大學應用化學研究所論文, 2005
- (13) Matsushita, Y.; Ueda, Y. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2022-2026.
- (14) Matsushita, Y.; Sugiyama, K.; Ueda, Y. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6598-6600.
- (15) Dietl, T.; Ohno, H.; Matsukura, F.; Cibert, J.; Ferrand, D. *Science* **2000**, 287, 1019-1022.
- (16) Ando, K. *Science* **2006**, 312, 1883-1885.
- (17) Bindi, L.; Evain, M. *Am. Mineral.* **2007**, 92, 886-891.
- (18) Davydyuk, G. Y.; Sachanyuk, V. P.; Voronyuk, S. V.; Olekseyuk, I. D.; Romanyuk, Y. E.; Parasyuk, O. V. *Phys. B* **2006**, 373, 355-359.

- (19) Garg, G.; Ramanujachary, K. V.; Lofland, S. E.; Lobanov, M. V.; Greenblatt, M.; Maddanimath, T.; Vijayamohanan, K.; Ganguli, A. K. *J. Solid State Chem.* **2003**, *174*, 229-232.
- (20) Kim, J.; Hughbanks, T. *J. Alloys Compd.* **2001**, *327*, 116-120.
- (21) Wu, E. J.; Pell, M. A.; Ibers, J. A. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1996**, *52*, 2384-2385.
- (22) van der Lee, A.; Boucher, F.; Evain, M.; Brec, R. *Z. Kristallogr.* **1993**, *203*, 247-264.
- (23) Garg, G.; Gupta, S.; Maddanimath, T.; Gascoin, F.; Ganguli, A. K. *Solid State Ionics* **2003**, *164*, 205-209.
- (24) Li, J.; Guo, H. Y.; Yglesias, R. A.; Emge, T. J. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 599-601.
- (25) Pollock, D. D. *American Society for Testing and Materials* **1985**, 852.
- (26) Kittel, C. *Introduction to solid state physics*; 7 ed.; Wiley: New York, 1996.
- (27) Böning, J.; Wikipedia: 2006, p Simple Illustration of a paramagnetic probe made up from miniature magnets in a strong magnetic field.
- (28) Schmid, M.; Wikipedia: 2006, p Schematic view of the spins in a material with ferromagnetic ordering.
- (29) Schmid, M.; Wikipedia 2006, p Schematic view of the spins in a material with antiferromagnetic ordering.
- (30) Schmid, M.; Wikipedia 2006, p Schematic view of the spins in a material with ferrimagnetic ordering.
- (31) Jackson, J. D. *Classical Electrodynamics*; Wiley: New York, 1999.
- (32) Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. *Solid State Physics*, 1976.
- (33) NIJcwf; Wikipedia 2007, p Ideal Curie-Weiss law.
- (34) Dreele, R. B. V.; Jorgensen, J. D.; Windsor, C. G. *J. Apply. Cryst.* **1982**, *15*, 581-589.

- (35) SAINT Version 4; Siemens Analytical X-ray Instruments Inc.:
Madison, W. **1995**.
- (36) Sheldrick, G. M. M., WI, 2000.
- (37) Dowty, E. *ATOMS Version 6.2*.
- (38) Andersen, O. K. *Phys. Rev. B* **1975**, *12*, 3060-3083.
- (39) Andersen, O. K. *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 2439-2449.
- (40) Dronskowski, R. B. c., P. E. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8617-8624.
- (41) Jones, C. D. W.; Regan, K. A.; DiSalvo, F. J. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*,
16057-16063.
- (42) Sheldrick, G. M. SADABS; Institut für Anorganische Chemie der
Universität Göttingen: Göttingen; the computer program is used by
Siemens CCD diffractometers.
- (43) Sheldrick, G. M. SHELXL-97; Institut für Anorganische Chemie der
Universität Göttingen: Göttingen, 1993.
- (44) Sons, J. W. *Basic Solid State Chemistry Second Edition* LTD
Chichester. New York. Weinheim. Barisbane. Singapore. Toronto
- (45) Makovicky, E.; Mumme, W. G. *Can. Mineral.* **1979**, *17*, 607-618.
- (46) Wiedemeier, H.; Chaudhuri, A. K. *Monatsh. Chem.* **1972**, *103*,
326-332.
- (47) Geller, S.; Wernick, J. H. *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 46-54.
- (48) Caracas, R.; Gonze, X. *Phys. Chem. Miner.* **2005**, *32*, 295-300.
- (49) Durham, P. J. *X-ray Absorption: Principles, Applications,
Techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES*; Wiley and Sons: New
York, 1988.
- (50) McGuire, M. A.; DiSalvo, F. J. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4600-4605.
- (51) Poudel, B.; Hao, Q.; Ma, Y.; Lan, Y.; Minnich, A.; Yu, B.; Yan, X.;
Wang, D.; Muto, A.; Vashaee, D.; Chen, X.; Liu, J.; Dresselhaus, M.
S.; Chen, G.; Ren, Z. *Science* **2008**, *320*, 634-638.

- (52) 王明芳 含鈹之新穎熱電材料的合成與分析; 交通大學應用化學研究所論文, 2004.
- (53) Baek, J.; Sefat, A. S.; Mandrus, D.; Halasyamani, P. S. *Chem. Mater.* **2008**.
- (54) Mulay, L. N.; Boundreaux, E. A. *Theory and Applications of Molecular Diamagnetism* A wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons: New York. London. Sydney. Toronto, 1976.
- (55) S. J. Youn, B. I. M. A. J. F. *Phys. Status Solidi B* **2004**, *241*, 1411-1414.
- (56) Pickart, S. J.; Nathans, R.; Shirane, G. *Phys. Rev.* **1961**, *121*, 707.
- (57) Gregory A. Landrum, R. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 1560-1585.
- (58) Albers, R. C.; Boring, A. M.; Daalderop, G. H. O.; Mueller, F. M. *Phys. Rev. B* **1987**, *36*.
- (59) Gourdon, O.; Bud'ko, S. L.; Williams, D.; Miller, G. J. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3210-3218.
- (60) Xia, S. q.; Bobev, S. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 874-883.

附錄 反應列表：

編號	比例式	反應過程	結果(from PXRD)
1	$\text{MnIn}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Se}_4$	800°C, 32hr	In_2MnSe_4
2	$\text{MnIn}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Se}_4$	800°C, 32hr	In_2MnSe_4 , α -MnSe
3	$\text{MnIn}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$	800°C, 32hr	In_2MnS_4 , Sb_2Se_3
4	$\text{Mn}_2\text{Ag}_2\text{Bi}_4\text{Se}_9$	700°C, 8hr	unknown
5	$\text{Mn}_2\text{Ag}_2\text{Bi}_4\text{S}_9$	700°C, 8hr	AgBiS_2 , β -MnS
6	$\text{Mn}_2\text{Ag}_2\text{Sb}_4\text{S}_9$	700°C, 8hr	unknown
7	$\text{Cr}_{1.1}\text{Pb}_4\text{In}_8\text{Se}_{8.5}\text{Te}_{8.5}$	650°C, 24hr	$\text{In}_{77}\text{Se}_{49}\text{Te}_{66}$
8	$\text{Cr}_{1.1}\text{Pb}_4\text{In}_8\text{Se}_{11.3}\text{Te}_{5.7}$	650°C, 24hr	In_2Se_3 , PbSe
9	$\text{Cr}_{1.1}\text{Pb}_4\text{In}_8\text{Se}_{5.7}\text{Te}_{11.3}$	650°C, 24hr	In_2Se_3 , PbSe
10	$\text{Cr}_{1.1}\text{Pb}_4\text{In}_8\text{Se}_{15.5}\text{Te}_{1.5}$	650°C, 24hr	In_2Se_3 , PbSe
11	$\text{Cr}_{1.1}\text{Pb}_4\text{In}_8\text{S}_{8.5}\text{Se}_{8.5}$	750°C, 24hr	SeS, PbSe, $\text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}$
12	$\text{Cr}_{1.1}\text{Pb}_4\text{In}_8\text{S}_6\text{Se}_{11}$	750°C, 24hr	SeS, PbSe, $\text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}$
13	$\text{Cr}_{1.1}\text{Pb}_4\text{In}_8\text{S}_{11}\text{Se}_6$	750°C, 24hr	SeS, PbSe, $\text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}$
14	$\text{Cr}_{1.1}\text{Pb}_4\text{In}_8\text{S}_{1.5}\text{Se}_{15.5}$	750°C, 24hr	$\text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}$
15	$\text{Cr}_{1.1}\text{Pb}_4\text{In}_8\text{S}_{15.5}\text{Se}_{1.5}$	750°C, 24hr	In_2S_3 , $\text{Pb}_3\text{In}_{6.67}\text{Se}_{13}$
16	$\text{Cr}_{1.1}\text{Pb}_4\text{In}_8\text{S}_{8.5}\text{Te}_{8.5}$	750°C, 24hr	In_2S_3 , PbTe
17	$\text{Cr}_{1.1}\text{Pb}_4\text{In}_8\text{S}_{15.5}\text{Te}_{1.5}$	750°C, 24hr	$\text{Pb}_3\text{In}_{6.67}\text{Se}_{13}$, PbTe
18	$\text{Cr}_{1.1}\text{Pb}_4\text{In}_8\text{S}_{11}\text{Te}_6$	750°C, 24hr	PbTe, $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$
19	$\text{Cr}_{1.1}\text{Pb}_4\text{In}_8\text{S}_6\text{Te}_{11}$	750°C, 24hr	InS, CrTe,
20	$\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{8.5}\text{Te}_{8.5}$	750°C, 24hr	PbTe, In_4Se_3 , $\text{Mn}_2\text{In}_2\text{Se}_5$
21	$\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_6\text{Te}_{11}$	750°C, 24hr	PbTe, In_2Se_3 , $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$
22	$\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{11}\text{Te}_6$	750°C, 24hr	PbTe, MnSe
23	$\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{S}_{8.5}\text{Te}_{8.5}$	750°C, 24hr	PbTe, MnIn_2S_4
24	$\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{S}_6\text{Te}_{11}$	750°C, 24hr	PbTe, MnIn_2S_4
25	$\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{S}_{11}\text{Te}_6$	750°C, 24hr	PbTe, MnIn_2S_4
26	$\text{AuPb}_4\text{In}_8\text{Te}_{17}$	750°C, 24hr	PbTe, In_2Te_3
27	$\text{AgPb}_4\text{In}_8\text{Te}_{17}$	750°C, 24hr	PbTe, In_2Te_3
28	$\text{CuPb}_4\text{In}_8\text{Te}_{17}$	750°C, 24hr	PbTe, In_2Te_3
29	$\text{AuSn}_4\text{Bi}_8\text{Se}_{17}$	750°C, 24hr	Bi_2Se_3 , Au, SnSe
30	$\text{Cr}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$	750°C, 24hr	BiSe, $\text{Bi}_2\text{Cr}_4\text{Se}_9$
31	$\text{Mn}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$	750°C, 24hr	Bi_2Se_3 , SnSe, MnSe
32	$\text{Fe}_{0.8}\text{Sn}_{1.4}\text{Bi}_{4.8}\text{Se}_9$	750°C, 24hr	Bi_2Se_3 , SnSe, FeSn_2
33	$\text{Cr}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$	750°C, 24hr	Bi_2Se_3

編號	比例式	反應過程	結果(from PXRD)
34	$\text{Mn}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$	750°C, 24hr	Bi_2Se_3 , SnSe, MnSe
35	$\text{Fe}_{0.375}\text{Sn}_{0.4375}\text{Bi}_{2.25}\text{Se}_4$	750°C, 24hr	Bi_2Se_3 , SnSe, FeSn_2
36	$\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$	750°C, 24hr	Unknown
37	$\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$	750°C, 24hr	Unknown
38	$\text{CuPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$	900°C, 24hr	CuInSe_2 , PbSe, CuSe
39	$\text{AgPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$	900°C, 24hr	PbSe, AgInSe_2
40	$\text{AuPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$	900°C, 24hr	PbSe, Au, In_4Se_3
41	$\text{CuSn}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$	900°C, 24hr	$\zeta\text{-Cu}_{0.28}\text{In}_{1.72}\text{Se}_{2.72}(\text{Cu}_2\text{Se})_{0.14}(\text{In}_2\text{Se}_3)_{0.86}$
42	$\text{AgSn}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$	900°C, 24hr	AgIn_5Se_8 , SnSe
43	$\text{AuSn}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$	900°C, 24hr	Au, SnSe, $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$
44	$\text{CuGe}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$	900°C, 24hr	$\text{Cu}_{0.54}\text{In}_{1.15}\text{Se}_2$, $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$, Cu_2GeSe_3 , CuSe
45	$\text{AgGe}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$	900°C, 24hr	AgIn_5Se_8 , $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$, GeSe
46	$\text{AuGe}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$	900°C, 24hr	$\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$, AuGeSe_2
47	$\text{CrGe}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$	900°C, 24hr	$\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$, GeSe, $\text{Cr}_{0.68}\text{Se}$
48	$\text{MnGe}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$	900°C, 24hr	GeSe, $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$, In_2MnSe_4
49	$\text{FeGe}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$	900°C, 24hr	$\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$, FeIn_2Se_4 , GeSe
50	$\text{Cr}_2\text{Ag}_2\text{Bi}_4\text{Se}_9$	750°C, 24hr	AgBiSe_2 , CrSe_3
51	$\text{Fe}_2\text{Ag}_2\text{Bi}_4\text{Se}_9$	750°C, 24hr	AgBiSe_2 ,
52	$\text{Ti}_2\text{Ag}_2\text{Bi}_4\text{Se}_9$	750°C, 24hr	AgBiSe_2
53	$\text{V}_2\text{Ag}_2\text{Bi}_4\text{Se}_9$	750°C, 24hr	AgBiSe_2 , BiSe
54	$\text{Co}_2\text{Ag}_2\text{Bi}_4\text{Se}_9$	750°C, 24hr	AgBiSe_2 ,
55	$\text{Ni}_2\text{Ag}_2\text{Bi}_4\text{Se}_9$	750°C, 24hr	AgBiSe_2
56	VAgSe_2	750°C, 24hr	$\text{V}_{1.13}\text{Se}_2$, Ag_2Se
57	MnAgSe_2	750°C, 24hr	MnSe_2 , $\alpha\text{-MnSe}$, Ag_2Se
58	FeAgSe_2	750°C, 24hr	Ag_2Se , FeSe_2
59	CoAgSe_2	750°C, 24hr	CoSe_2 , Ag_2Se
60	NiAgSe_2	750°C, 24hr	NiSe_2 , Ag_2Se
61	CrAgSe_2	750°C, 24hr	CrAgSe_2
62	VBi_2Se_4	750°C, 24hr	BiVSe_3 , BiSe
63	CrBi_2Se_4	750°C, 24hr	BiSe, Bi_2Se_3 , $\text{Bi}_2\text{Cr}_2\text{Se}_9$
64	MnBi_2Se_4	750°C, 24hr	Bi_2Se_3 , MnSe
65	FeBi_2Se_4	750°C, 24hr	Bi_2Se_3 , Fe
66	CoBi_2Se_4	750°C, 24hr	Bi_2Se_3 , CoSe_2
67	NiBi_2Se_4	750°C, 24hr	Bi_2Se_3 , $\text{Ni}_{0.85}\text{Se}$
68	$\text{VAgSe}_2 + \text{VBi}_2\text{Se}_4$	750°C, 24hr	AgBiSe_2 , $\text{VSe}_{1.5}$

編號	比例式	反應過程	結果(from PXR D)
69	MnAgSe ₂ + MnBi ₂ Se ₄	750°C, 24hr	AgBiSe ₂ , MnSe ₂ , MnSe
70	FeAgSe ₂ + FeBi ₂ Se ₄	750°C, 24hr	AgBiSe ₂ , FeSe ₂
71	CoAgSe ₂ + CoBi ₂ Se ₄	750°C, 24hr	AgBiSe ₂ , CoSe ₂
72	NiAgSe ₂ + NiBi ₂ Se ₄	750°C, 24hr	AgBiSe ₂ , NiSe ₂
73	CrAgSe ₂ + CrBi ₂ Se ₄	750°C, 24hr	AgBiSe ₂ , AgCrSe ₂ , β-Cr ₂ Se ₃
74	Ag ₃ Bi ₇ Se ₁₂	750°C, 24hr	AgBiSe ₂ ,
75	CrAgBi ₃ S ₆	850°C, 24hr	AgBi ₃ S ₅ , BiCrS ₃
76	MnAgBi ₃ S ₆	850°C, 24hr	Ag ₃ Bi ₇ S ₁₂ , MnS
77	FeAgBi ₃ S ₆	850°C, 24hr	AgBi ₃ S ₅
78	CrAgSb ₃ Se ₆	900°C, 16hr	CrSbSe ₃ , Ag ₂ Se
79	MnAgSb ₃ Se ₆	900°C, 16hr	Unknown
80	FeAgSb ₃ Se ₆	900°C, 16hr	Unknown
81	CrAgSb ₃ S ₆	900°C, 16hr	Sb ₂ S ₃ , AgSbS ₂ , CrSbS ₃
82	MnAgSb ₃ S ₆	900°C, 16hr	Sb ₂ S ₃ , AgSbS ₂ , β-MnS
83	FeAgSb ₃ S ₆	900°C, 16hr	Sb ₂ S ₃ , AgSbS ₂ , FeS
84	CrAgBi ₃ Se ₆	750°C, 12hr	AgBiSe ₂ , Bi ₂ Cr ₄ Se ₉
85	FeAgBi ₃ Se ₆	750°C, 12hr	AgBiSe ₂ , Bi ₂ Se ₃
86	CrAuBi ₃ Se ₆	900°C, 12hr	Bi ₂ Se ₃ , Bi ₂ Cr ₄ Se ₉ , Au
87	MnAuBi ₃ Se ₆	900°C, 12hr	Bi ₂ Se ₃ , MnSe ₂ , Au
88	FeAuBi ₃ Se ₆	900°C, 12hr	Bi ₂ Se ₃ , FeSe ₂ , Au