

# 國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

新穎硒化物 $\text{TM}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  (TM = Mn,  $x = 1\sim 2$ ; Fe,  $x = 0.5\sim 0.75$ ) 的合成與物性分析

Synthesis and Characterization of New Selenides

$\text{TM}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  (TM = Mn,  $x = 1\sim 2$ ; Fe,  $x = 0.5\sim 0.75$ )

指導教授：李積琛 博士

研究生：徐鴻銘

中華民國九十八年七月

新穎碲化物 $\text{TM}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  (  $\text{TM} = \text{Mn}, x = 1\sim 2; \text{Fe}, x = 0.5\sim 0.75$  ) 的合成與物性分析

研 究 生：徐鴻銘

Student : Hong-Ming Hsu

指 導 教 授：李積琛 博士

Advisor : Chi – Shen Lee

國立交通大學  
應用化學研究所  
碩士論文

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 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年七月

# 新穎硒化物 $\text{TM}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$ ( $\text{TM} = \text{Mn}, x = 1\sim 2; \text{Fe}, x = 0.5\sim 0.75$ ) 的合成與物性分析

學生：徐鴻銘

指導教授：李積琛 博士

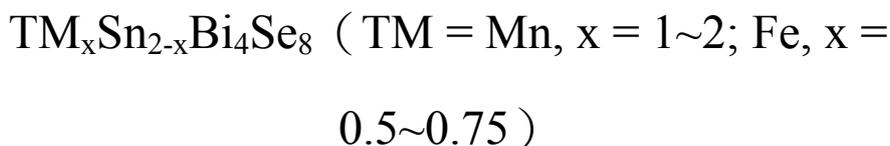
國立交通大學應用化學研究所 碩士班

## 摘要

本論文成功以固態燒結法在 823K 的溫度下，合成出兩系列皆具有礦物 Grumiplucite 結構之新穎硒化合物系統  $\text{Mn}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  以及  $\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$ 。它們的晶系都屬於單斜體，空間群同為  $C2/m$ 。晶體結構由兩層 NaCl (311) 結構單元平行  $c$  軸延伸但不同厚度的平板交替堆疊而成。

從導電度的測量得知， $\text{Mn}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  ( $x = 1, 1.5, 2$ ) 及  $\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  ( $x = 0.5, 0.75$ ) 的電阻率隨溫度上升而下降，屬於半導體行為。 $\text{Mn}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  ( $x = 1, 1.5, 2$ ) 的電阻率隨著 Mn 的含量下降，導電度增加， $\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  ( $x = 0.5, 0.75$ ) 則是 Fe 含量上升時導電性增加。從 UV-VIS 漫反射式吸收光譜得知，半導體能距皆小於 0.69 eV。 $\text{MnSnBi}_4\text{Se}_8$  及  $\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  ( $x = 0.5, 0.75$ ) 皆為 n-type 的半導體，各個化合物室溫的 Seebeck 量測值約  $-100\mu\text{V/K}$  ( $\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$ ) 與  $-200\mu\text{V/K}$  ( $\text{MnSnBi}_4\text{Se}_8$ )。在磁性性質方面，除  $\text{Fe}_{0.75}\text{Sn}_{1.25}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  在 275K 以下為鐵磁性外，其餘化合物皆為反鐵磁性且過渡金屬在高自旋 (high spin) 的狀態。電子結構計算顯示在電子自旋極化 (spin-polarized) 的模型計算下有較穩定的總能量。

# Synthesis and Characterization of New Selenides



Student : Hong-Ming Hsu

Adviser : Dr. Chi-Shen Lee

Department of Applied Chemistry, National Chiao-Tung University

Hsinchu(300), Taiwan

## Abstract

New selenides  $\text{TM}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  (TM = Mn, Fe) were prepared by directly reacting the elements in stoichiometric ratios at 823K. These compounds crystallized in the monoclinic system with space group  $C2/m$  (No.12). All phases are isostructural to the Grumiplucite type that features three-dimensional framework with building units of rod type units running parallel to the  $c$ -axis. The resistivity decrease with increasing temperature for all compounds, indicative of semiconducting behaviors. The resistivity of Mn-phases decreases with decreasing contents of Mn but the resistivity of Fe-phases exhibit the reverse trend. Diffuse-reflectance spectra show that the band gaps of all phases are lower than 0.69 eV. According to the Seebeck coefficient measurements,  $\text{MnSnBi}_4\text{Se}_8$  and  $\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  ( $x = 0.5, 0.75$ ) phases are n-type semiconductors. Temperature dependence susceptibilities measurements indicate paramagnetic property for  $\text{Mn}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  ( $x = 1, 1.5, 2$ ) and  $\text{Fe}_{0.5}\text{Sn}_{1.5}\text{Bi}_4\text{Se}_8$ , but  $\text{Fe}_{0.75}\text{Sn}_{1.25}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  exhibits ferromagnetic property below 275K. Band structure calculations using LMTO method show that the calculations with spin-polarized models are more stable than those with the nonmagnetic models.

## 誌謝

兩年的研究生生涯一晃眼而過，從剛踏入校門到離開的這段時間，我著實學了不少東西，無論是學術研究領域與人際關係相處上，都有不少的收穫。一路走來要感謝的人確是不少，若非大家的幫助與扶持，我的研究也不會如此順遂，也在實驗室的生活之外，有許多值得紀念的歡笑存在。

首先要致謝的對象是我的指導教授李積琛老師，感謝他對我的研究方向的指導與提攜，並提供研究資源讓我可以完善地完成我的論文。也要感謝口試委員陳登銘老師以及許火順老師，你們的意見可以讓我更清楚我的論文內的缺陷為何，經由你們的指導與建議可以使我的論文更為完整。

接著一定要感謝實驗室的大家，你們陪我走過的這兩年，給我無數難忘的歡笑與回憶。感謝師兄以及阿伯給我許多研究的方向以及面對實驗困難時的意見與討論；泰哥則是我平時的運動夥伴，陪伴我這兩年的籃球生涯；明誠學長介紹我在研究以外的文學書籍，在學術的研究領域外有另一種休閒的存在；日常生活裡也少不了呆呆的陪伴，無論是一起上下班或是回鄉時的同路人；當然我的老同學明諺，從大學到研究所也要感謝你的一路相挺；翔翔與達達，兩年的研究生涯也感謝你們倆的一起陪伴，彼此互相的加油與打氣；阿乃、阿娥、盈真、家侃、佳芬、家瑜還有俊明，雖然我們只相處了短短的一年，你們也是我這兩年生活內無可或缺的人，謝謝你們的幫忙與協助。

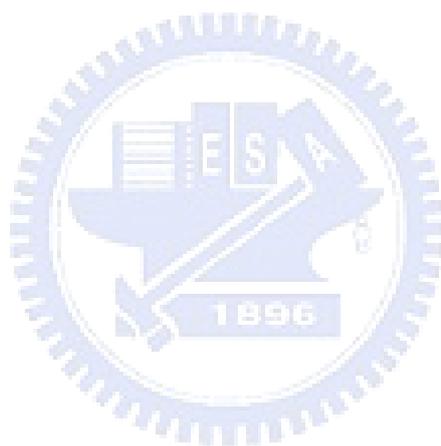
除了實驗室的大家外，也感謝這兩年我所認識的朋友們，謝謝你們曾經幫過我的一切，最後我要感謝我的家人以及女友的陪伴，希望以後的我能繼續成長，成為你們的驕傲。

# 目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
誌謝.....	III
目錄.....	IV
表目錄.....	VII
圖目錄.....	IX
第一章 緒論.....	1
第二章 實驗儀器與方法.....	8
2-1 反應試劑.....	8
2-2 $\text{TM}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$ (TM = Mn, x = 1~2; Fe, x = 0.5~0.75) 的 合成.....	8
2-2-1 初始反應.....	8
2-2-2 純化反應.....	9
2-3 產物鑑定.....	10
2-3-1 粉末 X-ray 繞射分析.....	10
2-3-2 單晶 X-ray 繞射分析.....	10
2-3-3 元素分析.....	11
2-3-4 漫反射吸收光譜.....	12
2-3-5 熱分析.....	12
2-4 磁化率測量.....	12
2-5 物理性質量測.....	13
2-5-1 導電度.....	13
2-5-2 Seebeck 係數.....	14
2-6 電子結構理論計算.....	14

第三章 結果與討論.....	16
3-1 化合物的合成與相寬範圍的判定.....	16
3-1-1 合成與純相反應.....	16
3-1-2 相寬範圍的判定.....	21
3-2 晶體結構分析.....	23
3-2-1 $Mn_{1.655}Bi_{4.24}Se_8$ 晶體結構解析.....	25
3-2-2 $Mn_{1.46}Sn_{0.54}Bi_4Se_8$ 晶體結構解析.....	26
3-2-3 $Fe_xSn_{2-x}Bi_4Se_8$ ( $x = 1, 1.39$ ) 晶體結構解析.....	27
3-3 晶體結構描述.....	37
3-4 熱分析.....	41
3-5 漫反射吸收光譜.....	42
3-6 物理性質.....	42
3-6-1 導電度.....	42
3-6-2 Seebeck 係數.....	45
3-7 磁性性質.....	46
3-7-1 $Mn_xSn_{2-x}Bi_4Se_8$ ( $x = 1, 1.5, 2$ ).....	46
3-7-2 $Fe_xSn_{2-x}Bi_4Se_8$ ( $x = 0.5, 0.75$ ).....	49
3-8 電子結構分析.....	51
3-9 綜合討論.....	60
3-9-1 相寬與晶體結構之關係.....	60
3-9-2 過渡金屬及相寬對物理性質的影響.....	61
3-9-3 過渡金屬及相寬與電子結構的關係.....	62
第四章 結論.....	64
第五章 附錄.....	66
5-1 Mn-Ga-Sn-S 系統的新化合物合成及結構討論.....	66

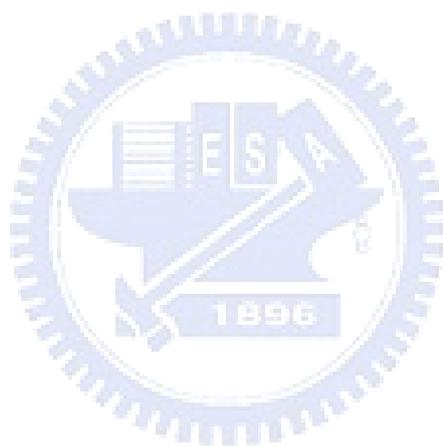
5-2	MnPb <sub>4</sub> In <sub>8</sub> Se <sub>17</sub> 的 LMTO 能帶計算.....	68
	參考文獻.....	72
	附錄 反應列表.....	74



## 表目錄

表 2-1	$Mn_xSn_{2-x}Bi_4Se_8$ ( $x = 1.5, 2$ ) 及 $Fe_xSn_{2-x}Bi_4Se_8$ ( $x = 1, 1.5$ ) 系統內，元素分析所得的個別元素組成比例.....	11
表 3-1	$TM_2Sn_2Bi_6Se_{13}$ (TM = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) 的反應列表...	16
表 3-2	$TM_xSn_{2-x}Bi_4Se_8$ (TM = Mn, Fe) 的反應列表.....	19
表 3-3	各陽離子位置之電子密度比較表.....	23
表 3-4	各化合物陽離子位置對各元素的價電分析.....	25
表 3-5	$Fe_xSn_{2-x}Bi_4Se_8$ ( $x = 1, 1.39$ ) 的晶胞常數.....	28
表 3-6	$Mn_{1.46}Sn_{0.54}Bi_4Se_8$ 及 $Mn_{1.655}Bi_{4.24}Se_8$ 化合物的晶體結構資料表.....	29
表 3-7	$Mn_{1.46}Sn_{0.54}Bi_4Se_8$ 化合物的原子位置與熱參數值( $\text{\AA}^2x 10^{-3}$ ).....	30
表 3-8	$Mn_{1.655}Bi_{4.24}Se_8$ 化合物的原子位置與熱參數值( $\text{\AA}^2x 10^{-3}$ )..	30
表 3-9	$Mn_{1.46}Sn_{0.54}Bi_4Se_8$ 化合物中各原子的非均向熱參數值 ( $\text{\AA}^2x 10^{-3}$ ).....	31
表 3-10	$Mn_{1.655}Bi_{4.24}Se_8$ 化合物中各原子的非均向熱參數值( $\text{\AA}^2x 10^{-3}$ ).....	31
表 3-11	$Mn_{1.46}Sn_{0.54}Bi_4Se_8$ 化合物中各陰陽離子間距( $\text{\AA}$ ).....	32
表 3-12	$Mn_{1.655}Bi_{4.24}Se_8$ 化合物中各陰陽離子間距( $\text{\AA}$ ).....	32
表 3-13	$Fe_xSn_{2-x}Bi_4Se_8$ ( $x = 1, 1.39$ ) 化合物的晶體結構資料表....	33
表 3-14	$FeSnBi_4Se_8$ 化合物的原子位置與熱參數值( $\text{\AA}^2x 10^{-3}$ ).....	34
表 3-15	$Fe_{1.39}Sn_{0.61}Bi_4Se_8$ 化合物的原子位置與熱參數值( $\text{\AA}^2x 10^{-3}$ )	34
表 3-16	$FeSnBi_4Se_8$ 化合物中各原子的非均向熱參數值( $\text{\AA}^2x 10^{-3}$ )..	35
表 3-17	$Fe_{1.39}Sn_{0.61}Bi_4Se_8$ 化合物中各原子的非均向熱參數值( $\text{\AA}^2x 10^{-3}$ ).....	35

表 3-18	$\text{FeSnBi}_4\text{Se}_8$ 化合物中各陰陽離子間距( $\text{\AA}$ ).....	36
表 3-19	$\text{Fe}_{1.39}\text{Sn}_{0.61}\text{Bi}_4\text{Se}_8$ 化合物中各陰陽離子間距( $\text{\AA}$ ).....	36
表 3-20	$\text{Mn}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$ ( $x = 1, 1.5, 2$ ) 的 $C$ 、 $\theta$ 、 $\chi_0$ 及 $\rho_{\text{eff}}$ 值.....	49
表 3-21	$\text{TM}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Bi}_4\text{Se}_8$ ( $\text{TM} = \text{Mn, Fe}$ ) 之理論計算模型.....	53
表 3-22	$\text{Mn}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$ 及 $\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$ ( $x = 0, 1, 2$ ) 之理論計算模型.....	56
表 5-1	Mn-Ga-Sn-S 系統的反應列表.....	68
表 5-2	$\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ 理論計算的模型.....	69



## 圖目錄

圖 1-1	Seebeck 效應示意圖.....	2
圖 1-2	典型商業化熱電元件示意圖.....	3
圖 1-3	FePb <sub>4</sub> Sb <sub>6</sub> S <sub>14</sub> 一維磁性結構.....	6
圖 1-4	CuBi <sub>5</sub> S <sub>8</sub> 沿著 <i>b</i> 軸投影的結構圖，M1~M3 皆為 Bi 填佔， M4 為 Cu 填佔.....	7
圖 3-1	X-ray 粉末繞射圖譜。黑色圖譜為合成比例 Mn <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> Bi <sub>6</sub> Se <sub>13</sub> 的繞射峰，藍色圖譜為合成比例 Fe <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> Bi <sub>6</sub> Se <sub>13</sub> 的繞射峰， 紅色為二元已知相 Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> 的繞射圖譜.....	17
圖 3-2	Mn <sub>x</sub> Sn <sub>2-x</sub> Bi <sub>4</sub> Se <sub>8</sub> 晶體結構理論計算粉末繞射圖與反應比 例之中五種(x = 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2)代表性的實驗繞射圖 ，* 為雜相 Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> 之繞射，⊙ 為未知雜相的繞射峰.....	20
圖 3-3	Fe <sub>x</sub> Sn <sub>2-x</sub> Bi <sub>4</sub> Se <sub>8</sub> 晶體結構理論計算粉末繞射圖與反應比 例之中四種(x = 0.25, 0.5, 0.75, 1)代表性的實驗繞射圖， * 為雜相 Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> 之繞射，⊙ 為未知雜相的繞射峰.....	20
圖 3-4	Mn <sub>x</sub> Sn <sub>2-x</sub> Bi <sub>4</sub> Se <sub>8</sub> (x = 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2) 反應產物 x 與單位晶胞體積圖.....	22
圖 3-5	Fe <sub>x</sub> Sn <sub>2-x</sub> Bi <sub>4</sub> Se <sub>8</sub> (x = 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75) 反 應產物 x 與單位晶胞體積圖.....	22
圖 3-6	沿著 NaCl (311) 平面的方向做鏡面對稱操作會得到類 似 twin 的情形，灰色直線稱為 Tropochemical cell twinning plane.....	37
圖 3-7	Pb <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>6</sub> 沿 <i>c</i> 軸投影的晶體結構圖，Tropochemical cell twinning plane 兩側 NaCl (311) -type 的結構各有四個 八面體，稱為 L(4,4).....	38

圖 3-8	$Mn_{1.655}Bi_{4.24}Se_8$ 、 $Mn_{1.46}Sn_{0.54}Bi_4Se_8$ 、 $Fe_xSn_{2-x}Bi_4Se_8$ ( $x = 1, 1.39$ ) (a) 沿 $b$ 軸投影晶體結構，M1 和 M2 位置由 Bi/Sn 混合填佔，M3 為 Bi 和 Sn/Mn/Fe 其中之一混合填佔，M4 為 Mn 或 Fe 填佔 (b) 單位晶胞圖 (c) M3 的配位環境，M1、M4 為類似的配位環境 (d) M2 的配位環境，虛線代表未鍵結.....	39
圖 3-9	$Mn_{1.5}Sn_{0.5}Bi_4Se_8$ 的 TG/DSC 分析圖譜.....	41
圖 3-10	漫反射吸收光譜.....	42
圖 3-11	(a) $Mn_xSn_{2-x}Bi_4Se_8$ ( $x = 1, 1.5, 2$ ) 電阻率對溫度分佈圖 (b) 電導係數取自然對數對溫度倒數之分布圖 (c) $MnSnBi_4Se_8$ 電阻率對溫度分佈圖 (d) 200K 到 320K 之間 $MnSnBi_4Se_8$ 電阻率對溫度分佈圖.....	43
圖 3-12	(a) $Fe_xSn_{2-x}Bi_4Se_8$ ( $x = 0.5, 0.75$ ) 電阻率對溫度分佈圖 (b) 200K 到 320K 之間 $Fe_xSn_{2-x}Bi_4Se_8$ ( $x = 0.5, 0.75$ ) 電阻率對溫度分佈圖 (c) 電導係數取自然對數對溫度倒數之分布圖.....	45
圖 3-13	Seebeck 係數對溫度之分布圖.....	46
圖 3-14	化合物 $Mn_xSn_{2-x}Bi_4Se_8$ ( $x = 1, 1.5, 2$ ) 在外加磁場 1000 高斯下，溫度範圍 2K~300K 區間內，實心標誌為莫耳磁化率對溫度變化圖，空心標誌為莫耳磁化率倒數對溫度變化圖.....	47
圖 3-15	化合物 $Fe_xSn_{2-x}Bi_4Se_8$ ( $x = 0.5, 0.75$ ) 在外加磁場 1000 高斯下，溫度範圍 2K~300K 區間內，實心標誌為莫耳磁化率對溫度變化圖，空心標誌為莫耳磁化率倒數對溫度變化圖.....	50

圖 3-16	各個理論計算模型對總能量的分佈圖.....	54
圖 3-17	(a) $Mn_{1.5}Sn_{0.5}Bi_4Se_8$ 的 DOS 分布圖, 黑色線是 total DOS 和紅色線是 Mn 之 d 軌域的 partial DOS。(b) Mn-Se 的 COHP 分布圖.....	55
圖 3-18	$TM_2Bi_4Se_8$ (TM = Mn, Fe) 沿著 a 軸投影, 理論計算之磁性結構 (a) 反鐵磁模型 (b) 鐵磁模型, 箭頭為磁矩方向, 藍色及紅色球為 M3 位置, 綠色及青藍色球為 M4 位置, 兩個位置皆填佔 Mn 或 Fe 元素, 粉紅色為 Bi 元素, 黃色球為 Se.....	57
圖 3-19	(a) $Mn_2Bi_4Se_8$ 與 (b) $MnSnBi_4Se_8$ 之 TDOS、PDOS 和 Mn-Se 之 COHP 圖。(c) $Sn_2Bi_4Se_8$ 的 TDOS 圖。黑色為 total DOS, 深藍色為 Bi, 綠色為 Sn, 紅色為 Mn, 青藍色為 majority spin, 紫色為 minority spin.....	58
圖 3-20	(a) $Fe_2Bi_4Se_8$ 與 (b) $FeSnBi_4Se_8$ 之 TDOS、PDOS 和 Fe-Se 之 COHP 圖。黑色為 total DOS, 深藍色為 Bi, 綠色為 Sn, 紅色為 Fe, 青藍色為 majority spin, 紫色為 minority spin.....	59
圖 5-1	$Mn_6Sn^{II}_{1.5}Sn^{IV}_{1.5}Ga_9S_{24}$ 沿著 c 軸投影的結構圖.....	66
圖 5-2	$MnPb_4In_8Se_{17}$ 沿著 c 軸投影的晶體結構圖.....	69
圖 5-3	(a) $MnPb_4In_8Se_{17}$ 的 DOS 分布圖, 黑色線是 total DOS 和紅色線是 Mn 之 d 軌域的 partial DOS。(b) Mn-Se 的 COHP 分布圖.....	70
圖 5-4	(a) $MnPb_4In_8Se_{17}$ 與 (b) Mn-Se 之 COHP 圖。黑色為 total DOS, 深藍色為 Pb, 綠色為 In, 紅色為 Mn, 青藍色為 majority spin, 紫色為 minority spin.....	71

## 第一章 緒論

自 18 世紀中葉工業革命開始之後，人類對於石化燃料（石油、煤、天然氣等）的使用量以及依賴度越來越高，使得二氧化碳、甲烷、氧化亞氮、氟氯碳化物(CFC)等溫室氣體皆因人口的增加、經濟活動日趨活絡而迅速增加，研究顯示自從 1950 年來，太陽輻射的變化與火山活動所產生的暖化效果比人類所排放的溫室氣體的還要低，過去 50 年可觀察的氣候改變速度更是過去 100 年的兩倍，表示人類的活動是造成氣候變遷的主要來源。1997 年在日本所簽訂的《京都議定書》，目標就是為了「將大氣中的溫室氣體含量穩定在一個適當的水平，進而防止劇烈的氣候改變對人類造成傷害」。

除了國際間有關條約的制定，尋找替代能源也是一個重要的方向，替代能源的運用以目前使用的水力發電、風力發電、太陽能電池、燃料電池為典型的例子，但無論是以何種方式進行能源的產生，都有轉換效率不佳的情形，一般情形下，輸入的能量經過機械運轉後會剩下不到百分之五十的動力能量輸出，大部分都以廢熱的情形散失的大氣中。曾有研究報告指出，若是將僅僅 10% 的廢熱轉成電能，也是具有相當的經濟價值<sup>1</sup>。還有隨著現今電子工業的蓬勃發展，電子元件越做越小、越做越精密，導致發熱的密度也越來越高，因此對於熱管理的影響也益發重要<sup>2</sup>。

熱電材料（thermoelectric materials）是一種能將電能與熱能交互轉換的材料，不具有動態組件及不使用冷媒的優點，因此運作時沒有噪音且無污染，其次熱電致冷片可以將溫度控制在 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 以內，此元件已成功使用在熱電偶溫度計的應用上。除此之外，熱電發電應用從 1977 年美國旅行者號太空船就已經開始使用 SiGe 的合金作為溫差發電的材料，能夠提供長達二十年以上不斷的電源，近年來，熱電材料

亦常利用於生活週遭之中，許多耗費能源所生成的廢熱可再加以應用，這些廢熱包括工業熱能、交通工具排放熱能（如汽車引擎廢熱）、環境熱（如太陽熱能或溫泉地熱）、其他熱能（如熱水溫差熱能、住宅器具熱能、人體體溫熱）等。

熱電現象早在1821年由物理學家 Thomas Seebeck 所觀察到，他將兩種具有不同導電性的金屬材料連接在一起形成一迴路，中間置入一指南針，裝置如圖1-1，當對此裝置一端加熱時，裝置兩端會具有溫度梯度，因而產生電流，經由電流的傳導發生磁場變化使指南針偏轉，即溫度差會產生電壓差的現象，稱為 Seebeck 效應<sup>3</sup>。

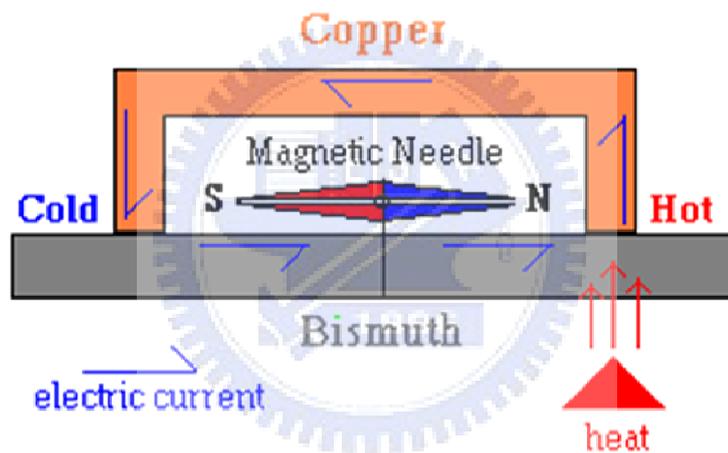


圖1-1 Seebeck 效應示意圖<sup>4</sup>

西元1834年法國物理學家 Jean Peltier 則是發現與 Seebeck 效應互補的現象，當電流流經兩個不同導體的接面時，經由電流方向的不同，會在接面產生放熱或致冷的效應，稱為 Peltier 效應<sup>5</sup>。西元1851年，W. Thomson 建立了熱電現象的第三個理論基礎，他推導出 Seebeck 效應 ( $S_{ab}$ ) 及 Peltier 效應 ( $\Pi_{ab}$ ) 之間的關係 ( $\Pi_{ab} = TS_{ab}$ )<sup>6</sup>，即 Thomson 效應：對於一個有溫度梯度的均勻導體給予電流通過，會在導體內部產生熱含量的可逆改變量。以上的現象為熱電理論的三

大基礎。雖然熱電轉換的現象早在十九世紀就已經被發現，但由於轉換效率不佳的因素，一直沒有受到多大的重視，直至1950年代，Abram Ioffe 發現當半導體摻入雜質後，會有較高的熱電轉換效率，有可能代替壓縮機或做為發電機使用，才引起蓬勃的發展<sup>7</sup>。

一般用來評斷熱電材料優劣的依據稱為熱電優值（Figure of Merit），數值越高，代表熱電轉換的效能越好。以數學式表示熱電優質的關係式<sup>8</sup>如下：

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa} T$$

$S$ ：Seebeck coefficient（又稱為termopower coefficient）、 $T$ ：絕對溫度、 $\sigma$ ：導電度、 $\kappa$ ：導熱度。根據研究發現半導體比起導體及絕緣體在上述的綜合表現下為較佳的熱電材料<sup>9</sup>。材料的組成則以原子量較重之元素，能隙較窄的半導體為主。目前商業化的熱電材料以Bi-Sb-Te-Se<sup>10</sup>系列為主，在室溫下的 $ZT$ 值在0.8~1之間，換算成熱電轉化效率約10%<sup>11</sup>，藉由所摻雜元素的不同，可表現出不同type的半導體行為。圖1-2為現今熱電致冷元件所採用的組裝方式，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<sup>2</sup>。

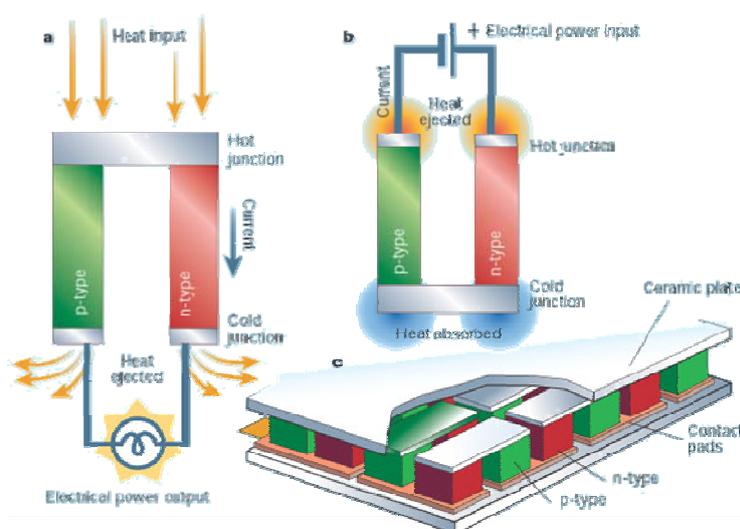


圖1-2 典型商業化熱電元件示意圖<sup>12</sup>

由 $ZT$ 值關係式可看出，一個好的熱電材料需要的幾種趨勢：高的導電性、低的熱傳導率以及好的 Seebeck coefficient。因此一般增進熱電優質的方法有兩種，一為增加材料的功率因子(power factor,  $\sigma S^2$ ，即熱電優值的分子項)，另一則是降低材料的熱傳導率。但有關熱電優值的三種因子為相依的係數，皆跟載子濃度相關<sup>10</sup>，不可能同時使它們達到最適合的數值。由於熱傳導率包含了晶格傳導熱( $\kappa_L$ )以及載子傳導熱( $\kappa_e$ )兩部分，根據 Wiedemann–Franz law ( $\kappa_e = L\sigma T$ ， $L$ 為一常數， $T$ 為絕對溫度， $\sigma$ 為導電度)可看出，載子傳導熱與導電度為一正比的關係，增進導電度的同時也會增進載子傳導熱的數值，因此目前的研究方向大多以降低材料的晶格傳導熱，但盡量維持住材料原先的導電性來增進 $ZT$ 值(即降低熱電優值分母項數值的幅度大於分子項)。因此有聲子玻璃-電子晶體<sup>10</sup>及低維度熱電材料<sup>13,14</sup>的研究產生。

聲子玻璃-電子晶體，是指材料導電性能方面像典型的晶體，有較高的電導率，熱傳導方面如同玻璃，有很小的熱傳導率，其中最為典型的材料為 Skutterudite (方鈷礦)，為 $\text{CoAs}_3$ 的結構，通式為 $\text{AB}_3$  (其中A是金屬元素，如Ir、Co、Rh等；B為15族元素，如As、Sb、P等)，具有非常複雜的立方體結構，單位晶胞內包含了8個 $\text{AB}_3$ 分子，共32個原子，每個晶胞內還有兩個較大的籠狀孔隙<sup>15</sup>。由於其特殊的籠狀晶體結構，可在籠狀孔隙內填入重且小的金屬原子，藉由該原子在空隙內震動，形成很大的聲子散射截面，可以有效的降低晶格熱傳導率，進而提升 $ZT$ 值。研究發現，使用 $\text{CoAs}_3$ 為主體，填入 Eu 原子使其在空隙中擾動，在675K時， $ZT$ 值會大於1<sup>16</sup>。

低維度熱電材料主要是由於量子侷限效應(Quantum confinement effect)造成 $ZT$ 值的提高，以超晶格(superlattice)所造成的量子井

(Quantum wells) 效應為例，此組成是由兩種不同材料且極薄的半導體單晶薄膜，週期性交替生長而成的多層化結構，每層薄膜約含十幾個至幾十個原子層，每層薄膜的厚度約為5 nm左右，在垂直薄膜的方向，當聲子穿過超晶格中的層層薄膜時，會受到薄膜間界面的散射，阻擾聲子的傳遞，因而降低晶格熱傳導率<sup>17</sup>，如Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 超晶格之ZT值在300K的溫度下約為2.4。2002年 T. C. Harman 團隊發表了在PbSe/PbTe 合金薄層上做出奈米等級的量子點超晶格 (quantum dot superlattice)<sup>18</sup>，此材料於室溫下的ZT值可達到2，600K的溫度下則可增加至3，但要將超晶格中只有幾個奈米厚度交互相間的兩種薄膜，疊加至1mm可供實際應用的厚度，則需要上百萬層，成本昂貴不符經濟效益。

2004年 Kanatzidis 研究團隊發表了具有奈米微結構的塊材材料AgPb<sub>m</sub>SbTe<sub>2+tm</sub><sup>19</sup>，為簡單的NaCl結構，其特徵為在塊材材料中具有Ag/Sb叢聚一起的奈米微結構，奈米微結構可以散射長波長的聲子，原子級的缺陷則會散射短波長的聲子，因此可以達到降低聲子的熱傳導係數 $\kappa_L$ ，在工作溫度800K下，ZT值可達到2.2，雖然此工作溫度太高，無法應用在一般家庭電器上，但對高溫系統的熱燃料發電機及汽車工業上仍有極大的經濟價值。2008年任志峰教授發表了BiSbTe<sup>20</sup>的合金，在使用球磨以及熱熔的方法下，也會產生奈米微結構的塊材，在373K的工作溫度下，ZT值可達1.4，說明在室溫下具奈米微結構的塊材熱電材料有發展的潛力。

根據文獻的研究，一般熱電優值較佳的熱電材料，許多為含有重金屬的化合物，這是由於重金屬在結構內部可以有效降低晶格熱傳導率，展現不錯的熱電性質，如CsBi<sub>4</sub>Te<sub>6</sub><sup>21</sup>在低溫區段225K的ZT值為0.82，室溫下Bi<sub>2-x</sub>Sb<sub>x</sub>Te<sub>3-y</sub>Se<sub>y</sub>的ZT值約為1<sup>10</sup>，在高溫段800K的工作溫度下，

$\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ <sup>19</sup>的 $ZT$ 值可到達2.2。本篇論文除了往熱電材料合成的方向研究之外，還參考了有關過渡金屬硫屬化合物的文獻，這些化合物通常會隨著過渡金屬元素的不同而呈現有趣的物理性質，如 $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$ <sup>22</sup>具有一維結構的磁性變化（圖1-3）。

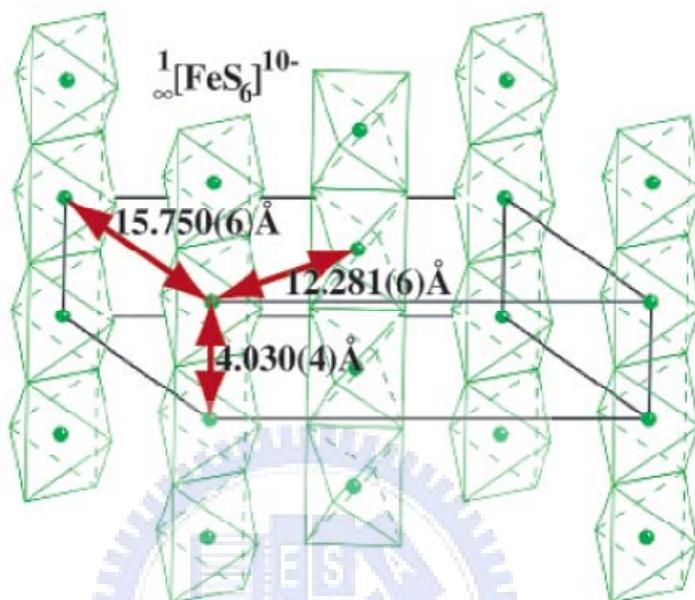


圖1-3  $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$ 一維磁性結構

由以上幾點，我們將過渡金屬（TM）搭配主族重元素進行合成反應，反應比例參考本實驗室已合成的 $\text{MnAgSb}_3\text{Se}_6$ ，成功得到具有相寬的兩種系列化合物，與 $\text{CuBi}_5\text{S}_8$ <sup>23</sup>為等結構化合物（圖1-4），由兩層厚薄程度不同的NaCl（311）結構單元所組成，文獻上指出藉由改變兩層厚薄的程度可能可以調控材料的物性，如熱導、電導等<sup>24</sup>。

目前文獻上所發表的含Bi、Sn、Q（Q=S、Se、Te）等元素的化合物大多是與鹼土族元素及鹼金族元素所形成的四元化合物，如 $\text{K}_{1+x}\text{Sn}_{3-2x}\text{Bi}_{7+x}\text{Se}_{14}$ <sup>25</sup>、 $\text{Ba}_3\text{Bi}_6\text{SnSe}_{13}$ <sup>26</sup>、 $\text{Cs}_{0.88}\text{Sn}_{1.88}\text{Bi}_{3.12}\text{Te}_7$ <sup>27</sup>，含過渡金屬的化合物被發表的數量則不多，如 $\text{Ag}_2\text{BiSnS}_4$ <sup>28</sup>。所以我們針對本篇論文內的新化合物，研究它們的晶體結構、電子結構、電導係數、Seebeck係數還有磁性測量等項目。

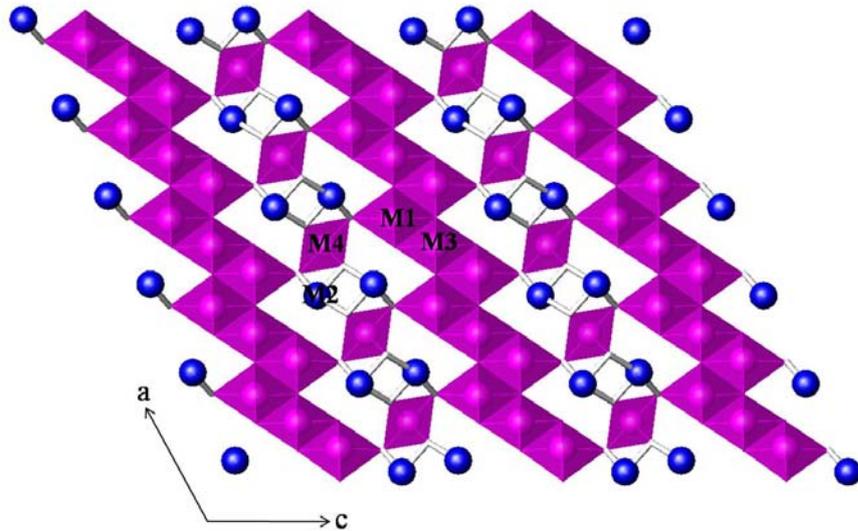


圖1-4  $\text{CuBi}_5\text{S}_8$  沿著**b**軸投影的結構圖，M1~M3皆為Bi填佔，M4為Cu填佔。

本論文總共分為五個章節，第一章節簡要的介紹了熱電材料的起源、目前發展的趨勢以及本篇論文所要探討的化合物。第二章節為實驗步驟，敘述本篇論文所使用的方法與實驗儀器。第三章節為結果與討論，這個章節介紹新化合物 $\text{Mn}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$ 及 $\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$ 的晶體結構、相寬的判定以及物性的探討（電導係數、Seebeck係數、UV 漫反射光譜還有磁性測量），還有利用 LMTO 能帶計算來探討材料的物理特性與過渡金屬元素在系統中扮演的角色。第四章節為結論，總結這篇論文的研究結果。最後一個章節則是附錄，簡要介紹了目前兩個還未完成的實驗及計算，一為Mn-Ga-Sn-S系統的新化合物合成及結構討論，另一個則是 $\text{TMPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ （TM=Mn、Fe）的LMTO能帶計算，經由自旋極化的計算後，探討過渡金屬對於電子結構的影響。

## 第二章 實驗儀器與方法

### 2-1 反應試劑

本實驗使用的藥品皆為單一元素的粉末：

編號	藥品	簡稱	純度(%)	廠商
1	Chromium	Cr	99.00	Alfa Aesar
2	Magnesium	Mn	99.60	Alfa Aesar
3	Iron	Fe	99.9+	Alfa Aesar
4	Cobalt	Co	99.80	Alfa Aesar
5	Nickel	Ni	99.90	Alfa Aesar
6	Bismuth	Bi	99.50	Alfa Aesar
7	Tin	Sn	99.80	Alfa Aesar
8	Selenium	Se	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 $\text{TM}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$ (TM = Mn, x = 1~2; Fe, x = 0.5~0.75) 的合成

#### 2-2-1 初始反應

本次實驗藥品的配製工作都在無氧、無水並充滿氮氣的手套箱中進行。一開始的反應是參考本實驗室已合成的化合物  $\text{MnAgSb}_3\text{Se}_6$ ，更改元素組成，利用一種過渡金屬 (TM) 配合三種主族元素，並依元素比例的分配符合價電平衡理論為考量，調整反應比例為合理的反應條件來實施，其中過渡金屬為 Cr, Mn, Fe, Co, Ni。

初始條件依 TM : Sn : Bi : Se = 2 : 2 : 6 : 13 的莫耳比，分別秤取所需元素的重量，混合至 0.5 克，再將配置好的初始反應物，裝入石英管套件中(長 12 公分、內徑 9 公釐)，鎖緊後從手套箱傳遞出來，

利用真空系統將管內氣體抽走，使其內部壓力小於 2 Pa 左右，隨後用氫氧焰快速地將石英管密封，避免反應時有空氣混入產生其它的反應，接著將密封好的石英管放入高溫爐中（Thermolyne furnace 1300, Iowa, USA）加熱進行反應。初始反應條件為：24 小時由室溫加熱到 750°C，接著保持 750°C 恆溫 60 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。當完成反應過程後，分別將石英管從高溫爐中取出，發現大部分反應物為一整塊熔融態銀灰色的產物。將各產物經過研鉢研磨成粉末後，分別經由粉末 X-ray 繞射鑑定，經由實驗圖譜和資料庫的比對得知，摻入 Mn 及 Fe 過渡金屬反應所得的圖譜大致上相同，且發現有許多未知的繞射峰存在，判定可能有新的化合物產生。其餘反應的產物為已知二元與三元相。

### 2-2-2 純化反應

本實驗藥品配製方式與上述方法一致，根據後來分析所得到的反應比例式為  $TM_xSn_{2-x}Bi_4Se_8$  (TM = Mn, Fe)，分別取比例為  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2$  的 Mn 及 Fe 粉末來進行反應，希望可以得到相寬的範圍所在，將各比例過渡金屬粉末各別與粉末態的元素 Sn、Bi、Se 依不同莫耳比例混合後，放入石英管中，置入高溫爐燒結進行反應。反應條件為：24 小時由室溫加熱到 650°C，接著保持 650°C 恆溫 36 小時讓反應完全，最後急速降回室溫即完成整個高溫燒結步驟，反應後的產物為一整塊熔融態銀灰色產物。

由後來單晶結構解析的結果，全 Mn 的化合物中，實際的化學式為  $Mn_{1.655}Bi_{4.24}Se_8$  有缺陷的結構，但由此比例進行反應卻會產生大量雜相  $Bi_2Se_3$ ，要以  $Mn_2Bi_4Se_8$  的比例才能得到幾近純相的結果，所以

下述的物性量測皆以  $\text{Mn}_2\text{Bi}_4\text{Se}_8$  的反應物來進行。

## 2-3 產物鑑定

### 2-3-1 粉末 X-ray 繞射分析

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研磨成細小均勻粉末，使用粉末 X-ray 繞射儀(BRUKER AXS D8 Advance Leipzig, Germany, Cu  $K\alpha$  radiation)在能量為 20mA、40kV 的條件下進行產物鑑定分析，設定繞射角度( $2\theta$ )從  $5^\circ$ 到  $60^\circ$ ，繞射時間為 30 分鐘。將所得實驗圖譜利用 EVA 軟體處理數據，並比對 Joint Committee on Powder Diffraction Standards(JCPDS)資料庫，由此來判斷產物為何種已知化合物或是新穎化合物。

### 2-3-2 單晶 X-ray 繞射分析

將反應結束後的產物置入研鉢內將其打碎，在顯微鏡底下挑選具有光滑晶面的晶體，使用細針挑入矽油中清洗，將周圍細小碎粒洗去，再使用 AB 膠黏於玻璃纖維的頂端，放入單晶 X-ray 繞射儀 (CAD4 Enraf Nonius FR590) 內，在  $\theta$ 、 $\psi$  和  $\omega$  不同的方向隨機收集 25 個繞射點，決定初始晶胞，將所得數據比對高速電腦中心之 ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)資料庫，若為未知的晶胞常數，則可將晶體送到國立清華大學貴儀中心的單晶 X-ray 繞射儀 (BRUKER SMART 1000 CCD Diffractometer System)，做進一步的晶體繞射點數據收集。

此實驗所用的單晶 X-ray 繞射儀，可收集較完整的繞射點數據，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) 共 2070 張繞射點照片，每一張照片對晶體的拍照時間為 40 秒/frame。晶體

到偵測器的距離皆為 5.038cm。得到完整數據後，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 軟體對繞射點數據積分並以 SADABS 程式進行吸收校正<sup>29</sup>，最後利用 SHELX-97<sup>30</sup> 軟體以直接法 (direct methods) 和最小平方法 (full-matrix least-squares refinements) 進行結構解析。過程中可使用 ATOMS<sup>31</sup> 軟體畫出由 SHELX-97 所分析出來的模型結構，判斷各個原子間的鍵結、鍵長、空間中的排列及陰陽離子相對位置是否合理，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。

### 2-3-3 元素分析

此實驗所使用的儀器為掃描式電子顯微鏡 (Hitachi SEM-S4700, Tokyo, Japan) 所配備的元素分析儀進行化學組成的鑑定，分別挑選  $Mn_xSn_{2-x}Bi_4Se_8$  ( $x = 1.5, 2$ ) 以及  $Fe_xSn_{2-x}Bi_4Se_8$  ( $x = 1, 1.5$ ) 反應物內乾淨無雜質的晶體，在光滑的晶面上分別做三點一面的電子束激發照射，將內層電子激發，可以得到個別原子的 K-edge 能量資訊，和週期表原子已知的相關數據對照可以得知每個化合物內都有原始反應元素的存在，表 2-1 為各化合物所含元素的分析結果及比例。

表 2-1  $Mn_xSn_{2-x}Bi_4Se_8$  ( $x = 1.5, 2$ ) 及  $Fe_xSn_{2-x}Bi_4Se_8$  ( $x = 1, 1.5$ ) 系統內，元素分析所得的個別元素組成比例

formula	$Mn_xSn_{4-x}Bi_4Se_8$		$Fe_xSn_{2-x}Bi_4Se_8$	
	1.5	2	1	1.5
Mn or Fe	10.88%	13.30%	7.01%	8.32%
Sn	8.17%	X	4.75%	3.67%
Bi	29.51%	16.57%	27.26%	31.89%
Se	51.44%	70.13%	60.98%	56.12%

從表中明顯可以看出元素分析的結果與原先所反應的莫耳比例有所差距，這是由於 SEM 所配備的元素分析儀所發射的電子束，激發的只是晶體表面原子的內層電子，無法得到完整晶體的確切元素比例，但我們可以得知最後的反應物確實為預期的三元或四元化合物，若要得到精確的分子式則要由單晶結構分析才可得知。

#### 2-3-4 漫反射吸收光譜

實驗使用儀器為 UV-VIS 漫反射吸收光譜儀 (JASCO V-570)。將樣品磨成粉末，並使用  $\text{MgSO}_4(s)$  當作參考物量測，再將待測樣品放置在載台上，進行 UV-VIS 漫反射光譜的測量。波長範圍從 500nm -1800nm。得知不同波長的吸收度，利用 Kubelka—Munk function (1) 去做反射值及吸收值的轉換，判斷半導體的能距。

$$\frac{\alpha}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (1)$$

R：反射率， $\alpha$ ：吸收係數，S：散射係數

#### 2-3-5 熱分析

實驗儀器為同步熱分析儀 (NETZSCH STA 409 PC/4/H Luxx)，使用前先將待測樣品秤取 0.05 克放入氧化鋁坩鍋內，另一個坩鍋也秤取同等重樣的氧化鋁粉末當作標準品，完成秤取後，將兩個坩鍋放入至機器內。實驗條件為：在通氮氣的環境下同步紀錄升溫過程中樣品重量及熱量變化。溫度範圍由 100K 到 1200K，以每分鐘 20K 的速率升溫。

#### 2-4 磁化率測量

使用儀器為超導量子干涉儀 (MPMS-XL7 SQUID)。取適量樣品填入藥丸狀的膠體態容器內，實驗條件為在固定外加磁場 1000 Gauss

的環境下，2K~300K 溫度範圍，測量不同溫度磁化率的變化。

## 2-5 物理性質量測

在進行此實驗之前，將各純化後的樣品粉末秤 0.05 克，使用壓片器與油壓機將各樣品的粉末在  $40\text{Gkg/m}^2$  的壓力下，加壓 6 小時塑成  $5\times 1\times 1\text{mm}^3$  大小的條狀塊材。選取已純化的  $\text{Mn}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  ( $x = 1, 1.5, 2$ ) 和  $\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  ( $x = 0.5, 0.75$ ) 進行測量。在進行 Seebeck 係數及導電度這些有關電荷傳輸的測量之前，通常會將每個塊材放入石英管真空密封並置於高溫爐中，加熱至接近熔點處恆溫一段時間，目的是利用高溫退火燒結 (annealing) 的步驟使原子重組，期待增加材料緊密度，以及減少晶界 (grain boundary)。初始條件使用  $550^\circ\text{C}$  恆溫一個星期後再進行實驗，但在測量 Seebeck 係數，從室溫 300K 測量至 700K 的過程中，係數值由正值慢慢變成負值，代表的意義為由 p-type 轉變成 n-type 的半導體，懷疑是否在高溫退火燒結過程中變質，等測量過程結束後，將塊材磨碎進行 X-ray 粉末繞射的測量，發覺跟原本主相的圖譜差異甚大，轉變為  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  的繞射圖譜，於是嘗試降低恆溫溫度 ( $500^\circ\text{C}$ 、 $400^\circ\text{C}$ 、 $300^\circ\text{C}$ ) 及時間 (24hrs、12hrs、4hrs)，仍會產生大量  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  的雜相，為了避免雜相的影響，最後測量的塊材就沒有經過高溫退火燒結的處理。

將測量之後的塊材磨碎進行 X-ray 粉末繞射的鑑定，與原先反應物的實驗圖譜一致，確認在測量之後沒有變質分解的情形發生，推測可能是在高溫退火燒結過程的恆溫時間較長導致原子重排的機會較大而有雜相的產生，測量過程所需的總時間較短 (從升溫到降溫大約需要兩個小時的時間) 而不易有雜相的生成。

### 2-5-1 導電度

本實驗所使用的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），量測方法採用四點探針法：將儀器上的四條導線使用銀膠黏於待測塊材上，接電流計的兩條導線黏於塊材兩端，另兩條接電壓計的導線則黏於塊材中間，在真空狀態下輸入一固定電流，量測塊材中間兩端的電壓差，量測溫度為 30K~320K，再利用公式（2）換算成電阻係數。

$$\sigma = R \times \frac{A}{L} \quad (2)$$

$\sigma$ ：電阻係數，R：電阻，A：截面積，L：長度

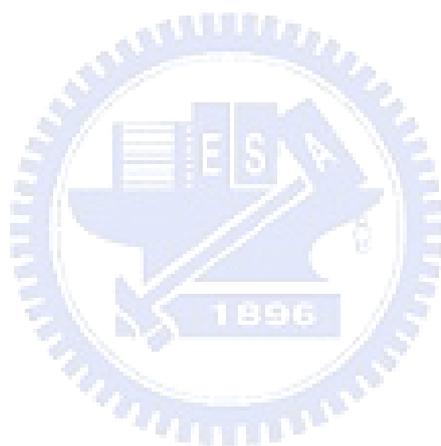
### 2-5-2 Seebeck 係數

本實驗所使用的儀器為 Seebeck 測量儀 (SB-100 MMR Technologies, inc)，將待測塊材兩端用銀膠黏於陶瓷樣品台，置於烘箱內用 50°C 烘烤 24 小時，確保銀膠完全凝固，再將待測樣品置於儀器樣品槽內抽真空，量測溫度為 300K~700K，測量不同溫度下的 Seebeck 係數。

### 2-6 電子結構理論計算

本實驗所使用的軟體為 LMTO (tight-binding linear muffin tin orbitals)<sup>32,33</sup>，由軟體輸入單晶結構解析所得之晶胞常數及原子位置來計算電子結構，所計算出來的結果可表示為：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)<sup>34</sup>。由於本實驗內的化合物含有過渡金屬，可預期這些化合物可能具有磁性的表現，選取兩系列化合物兩極端及中間值的比例 ( $x = 0, 1, 2$ )，根據磁性測量及單晶解析的結

果，分別給予合理的模型及假設，含 Mn 化合物以反鐵磁模型，含 Fe 化合物以鐵磁模型進行 spin polarization 的計算，希望經由計算後可使擠在同一能階上具有不同自旋方向的電子能階可因此分裂開來，比較 non-magnetic 與 magnetic 計算的差異，探討化合物的電子結構是否因過渡金屬元素的參與及含量的不同而有所變化。



## 第三章 結果與討論

### 3-1 化合物的合成與相寬範圍的判定

#### 3-1-1 合成與純相反應

一開始的反應條件是參考實驗室內已成功合成的四元化合物  $\text{MnAgSb}_3\text{Se}_6$ ，改變其中的元素組成，使用過渡金屬 Cr, Mn, Fe, Co, Ni 常見氧化態為正二價的元素，搭配 14 族的 Sn，15 族的 Bi，以及 16 族的 Se 來進行反應，為了達到價電平衡的化學式（下反應時假設 Sn 為正二價，Bi 為正三價，Se 為負二價），於是改變原本的比例 1:1:3:6 為 2:2:6:13。反應完成後，將反應物用研鉢研磨成粉末，分別經由粉末 X-ray 繞射鑑定並比對資料庫圖譜，大部分的產物為已知的二元相， $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 、 $\text{SnSe}_2$ 、過渡金屬二元硒化物（表 3-1），只有在  $\text{Mn}_2\text{Sn}_2\text{Bi}_6\text{Se}_{13}$  及  $\text{Fe}_2\text{Sn}_2\text{Bi}_6\text{Se}_{13}$  兩種實驗圖譜上比對出許多未知相的繞射峰，而這兩個圖譜重疊比對之後大部分的繞射峰為重疊的，推測可能有相同結構的未知化合物存在這兩個實驗產物中。圖 3-1 為初步實驗的繞射圖譜，主要雜相為  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 。

表 3-1  $\text{TM}_2\text{Sn}_2\text{Bi}_6\text{Se}_{13}$  (TM = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) 的反應列表

Reactant (TM)	Product
Cr	$\text{Bi}_2\text{Se}_3^*$ , $\text{Bi}_2\text{Cr}_4\text{Se}_9$ , $\text{SnSe}_2$
Mn	unknown*, $\text{Bi}_2\text{Se}_3$
Fe	unknown*, $\text{Bi}_2\text{Se}_3$
Co	$\text{Bi}_2\text{Se}_3^*$ , $\text{SnSe}_2$
Ni	$\text{Bi}_2\text{Se}_3^*$ , $\text{Ni}_{0.85}\text{Se}$

\*：主要產物

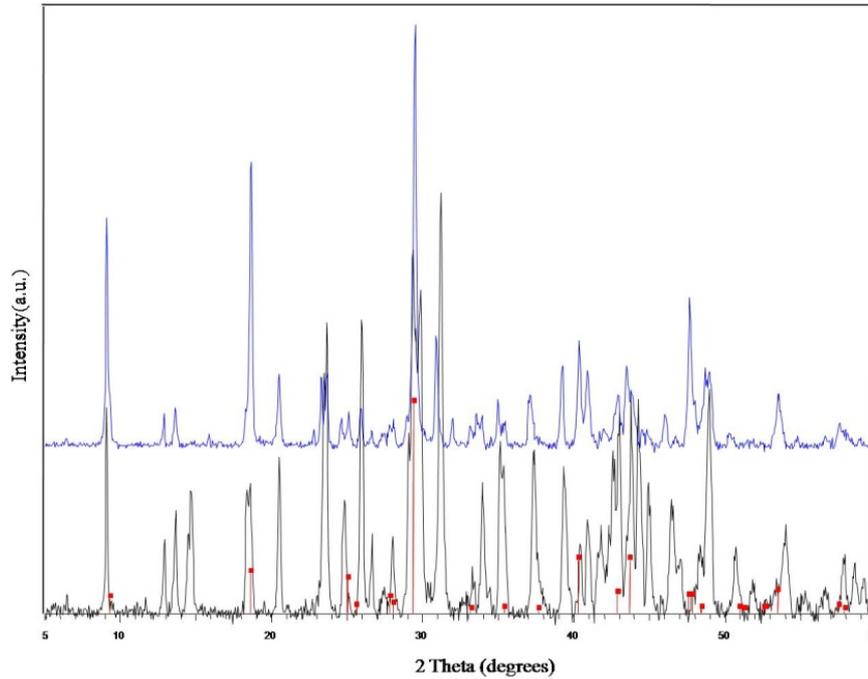


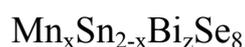
圖 3-1 X-ray 粉末繞射圖譜。黑色圖譜為合成比例  $\text{Mn}_2\text{Sn}_2\text{Bi}_6\text{Se}_{13}$  的繞射峰，藍色圖譜為合成比例  $\text{Fe}_2\text{Sn}_2\text{Bi}_6\text{Se}_{13}$  的繞射峰，紅色為二元已知相  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  的繞射圖譜。

先就含 Mn 的化合物進行純化反應的探討。根據元素分析以及後來單晶結構解析的結果，以每一個單位晶胞內所能填佔的原子數可寫出化學式為  $\text{Mn}_x\text{Sn}_y\text{Bi}_z\text{Se}_8$ ，其中 Mn、Sn 與 Bi 皆為陽離子，Se 為陰離子，在沒有缺陷存在的假設下，為了符合單晶結構解析內陰陽離子的比例 (6:8)，可列出方程式為  $x+y+z=6$ 。另外根據下反應時所假設參與原子的價數 (Mn 與 Sn 為正二價，Bi 為正三價，Se 為負二價)，在符合價電平衡的條件下，可得到第二條方程式  $2x+2y+3z=16$ 。解這兩條聯立方程式：

$$x+y+z=6$$

$$2x+2y+3z=16$$

可知  $x+y=2$ 、 $z=4$ ，令  $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2$ ， $y=2-x$  進行純化反應，所得純化反應比例為



Number	Mn	Sn	Bi	Se
	x	y	z	8
1	0	2	4	8
2	0.25	1.75	4	8
3	0.5	1.5	4	8
4	0.75	1.25	4	8
5	1	1	4	8
6	1.25	0.75	4	8
7	1.5	0.5	4	8
8	1.75	0.25	4	8
9	2	0	4	8

依同樣的反應條件進行反應後，再以粉末 X-ray 繞射儀鑑定產物，將實驗所得的圖譜比對單晶解析得到的結構所利用 GSAS<sup>35</sup> 軟體所畫出的理論計算粉末繞射圖譜，除了  $x=0$  的比例已經完全與理論圖譜比對不上外，其餘的比例仍有少量的  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  與未知的雜相存在，但大部分的未知繞射峰與理論計算所畫出之繞射圖譜是相疊合的，所以初步判斷這些反應物內大部分為目標產物，摻雜了少部分的  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  與未知的雜相。

對於含 Fe 的化合物，也做了同樣的實驗步驟，反應式為  $\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$ ，取  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2$  進行反應，將實驗圖譜與理論圖譜進行比對，除了兩個極端的比例  $x=0$  及  $x=2$  的主繞射峰完全比對不上理論圖譜外，其餘仍可看到目標產物的繞射峰存在。

為了得到更純的反應物，經過調控反應溫度與改變實驗方式（緩慢降溫、急速降溫、助熔劑...），發覺使用  $650^\circ\text{C}$  急速降溫的方式可以得到較純的反應物（表 3-2）。

表 3-2  $\text{TM}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  (TM = Mn, Fe) 的反應列表

x	$\text{Mn}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$	$\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$
0	$\text{Bi}_2\text{Se}_3^*, \text{SnSe}_2$	$\text{Bi}_2\text{Se}_3^*, \text{SnSe}_2$
0.25	A, unknown, $\text{Bi}_2\text{Se}_3^*, \text{SnSe}_2$	B, unknown, $\text{Bi}_2\text{Se}_3^*, \text{SnSe}_2$
0.5	A, unknown, $\text{Bi}_2\text{Se}_3^*, \text{SnSe}_2$	$\text{Fe}_{0.5}\text{Sn}_{1.5}\text{Bi}_4\text{Se}_8$
0.75	$\text{A}^*$ , unknown, $\text{Bi}_2\text{Se}_3$	$\text{Fe}_{0.75}\text{Sn}_{1.25}\text{Bi}_4\text{Se}_8$
1	$\text{MnSnBi}_4\text{Se}_8$	$\text{B}^*, \text{Bi}_2\text{Se}_3, \text{FeSn}_2$
1.25	$\text{Mn}_{1.25}\text{Sn}_{0.75}\text{Bi}_4\text{Se}_8$	$\text{B}^*, \text{Bi}_2\text{Se}_3, \text{FeSn}_2$
1.5	$\text{Mn}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Bi}_4\text{Se}_8$	$\text{B}^*, \text{Bi}_2\text{Se}_3$
1.75	$\text{Mn}_{1.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Bi}_4\text{Se}_8$	B, $\text{Bi}_2\text{Se}_3^*$
2	$\text{Mn}_{1.655}\text{Bi}_{4.24}\text{Se}_8$	$\text{Bi}_2\text{Se}_3$

A:  $\text{Mn}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$ , B:  $\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$ , \*: 主要產物

在含 Mn 的目標化合物  $x=1\sim 2$  的區間內，從粉末 X-ray 繞射的圖譜可以看到幾近純相的繞射峰，圖 3-2 展示單晶結構之理論計算與九種反應比例取代表性 ( $x=0.5, 0.75, 1, 1.5, 2$ ) 之實驗的粉末繞射圖譜。反應比例  $x=1, 1.5, 2$  的實驗圖譜與理論圖譜幾乎相同，但由於 MnSe 與  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  繞射峰與目標化合物的繞射峰會有部分重疊，所以可能還有少許的不純物存在。在  $x=0.5$  及  $x=0.75$  的繞射圖譜內，可明顯看到  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  及未知物的繞射峰，所以經由上述反應方式所能得到的純相區間在於  $x=1\sim 2$  之間。

對於含 Fe 的目標化合物純化的反應溫度及實驗方式也是使用  $650^\circ\text{C}$  急速降溫的方法，但可以得到純相的區間更小，只有在  $x=0.5$

~0.75 這個區間可以獲得。圖 3-3 展示單晶結構之理論計算與九種反應比例取代表性 ( $x = 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) 之實驗的粉末繞射圖譜。從圖中可看到在  $x = 0.5 \sim 0.75$  的區間之外都有不純相的存在，主要的雜相繞射峰仍為  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 。

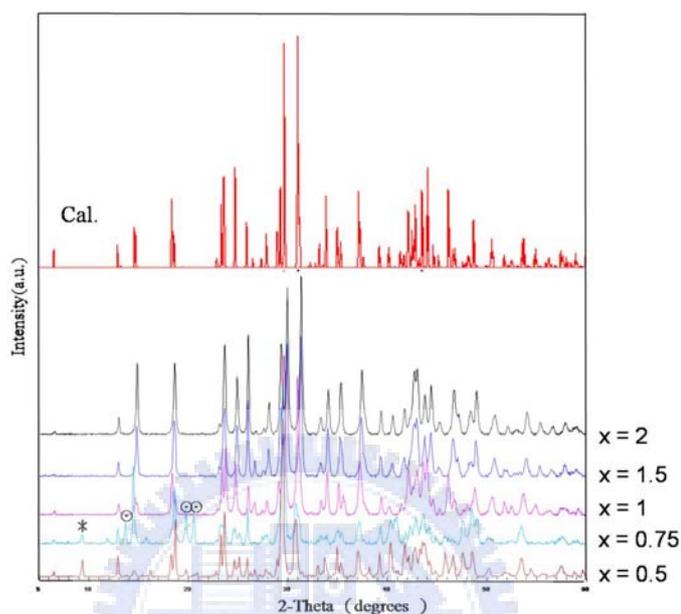


圖 3-2  $\text{Mn}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  晶體結構理論計算粉末繞射圖與反應比例之中五種 ( $x = 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2$ ) 代表性的實驗繞射圖，\* 為雜相  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  之繞射， $\odot$  為未知雜相的繞射峰。

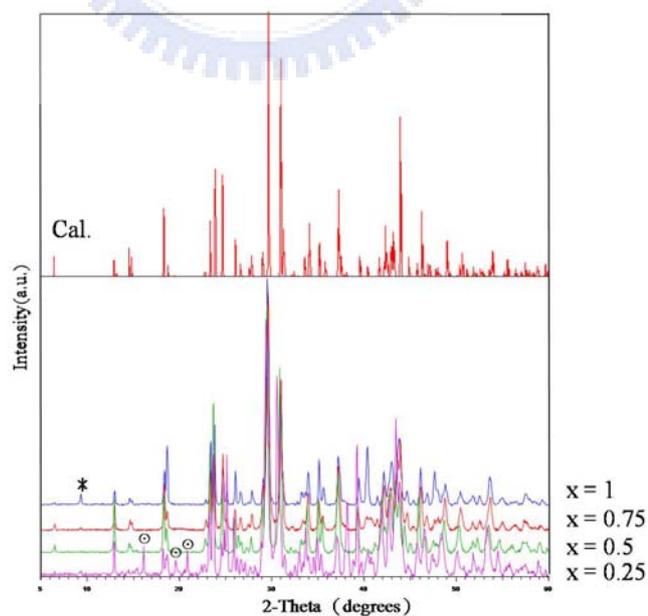


圖 3-3  $\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  晶體結構理論計算粉末繞射圖與反應比例之中四種 ( $x = 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) 代表性的實驗繞射圖，\* 為雜相  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  之繞射， $\odot$  為未知雜相的繞射峰。

### 3-1-2 相寬範圍的判定

將兩種新化合物各比例的繞射圖譜分別疊在一起做比較，在排除雜相的繞射峰前提下，發覺目標產物繞射峰的位置在  $x$  的比例減少情形下，會有向低角度偏移的趨勢，表示在結構上單位晶胞的大小會隨著過渡金屬含量的減少，Sn 含量的增加而變大，由於 Mn 及 Fe 原子的原子半徑皆為 140 pm 比 Sn 原子的 145 pm 還小，所以當過渡金屬及 Sn 含量依同莫耳數下降及上升時，體積會隨之變大，推測這兩系列的反應中皆有相寬的存在。

先就含 Mn 的系列化合物進行分析探討，由圖 3-2 也可看出隨著  $x$  的比例減少，目標產物的繞射峰有向低角度偏移的趨勢，當反應比例為  $x = 0.75$  時有雜相的產生。依後來單晶解析所得之晶胞常數，使用 Cell Refinement 軟體<sup>36</sup>對所得之各比例 X-ray 粉末繞射圖譜做分析，在排除雜相繞射峰的影響下，可粗略得知各比例反應物的晶胞常數，所計算出來的三軸長及角度並沒有一致性的趨勢，但從體積觀察發覺在反應比例  $x=0.5\sim 2$  之間有相寬的存在，隨著  $x$  比例的減少，單位晶胞體積有增加的趨勢。圖 3-4 為  $x = 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2$  對由 cell refinement 分析所得各反應物單位晶胞體積 ( $V$ ) 作圖之結果， $x$  為反應時所使用的比例。

圖中所表現出來的結果並非完全的線性，但大致上仍可看出隨著 Mn 含量的減少，單位晶胞的體積會隨著增加，在  $x=0.5$  時達到最大值，但由於可得到純相反應物的區間在於  $x=1\sim 2$  之間，低於  $x=1$  的比例時會有雜相的產生，我們無法判斷相寬的範圍是否到達  $x=0.5$  的比例。

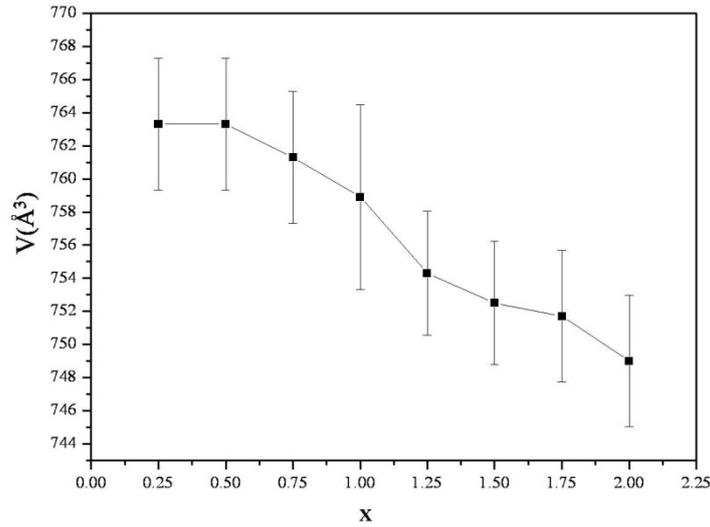


圖 3-4  $Mn_xSn_{2-x}Bi_4Se_8$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2$ ) 反應產物  $x$  與單位晶胞體積圖

接著對含 Fe 的系列化合物進行分析探討，由圖 3-3 可看出隨著  $x$  的比例減少，目標產物的繞射峰有向低角度偏移的趨勢，進一步由 Cell Refinement 的分析可以得知，單位晶胞的體積有隨著 Fe 的含量減少而增加(圖 3-5)。

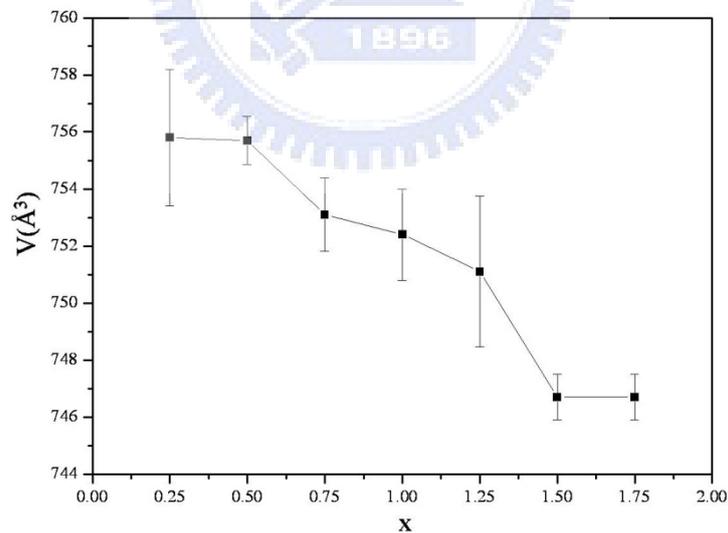


圖 3-5  $Fe_xSn_{2-x}Bi_4Se_8$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75$ ) 反應產物  $x$  與單位晶胞體積圖

當  $x = 1.75$  時，目標產物的繞射峰已經出現，但經過軟體分析，單位晶胞的體積和  $x = 1.5$  時的比例一致，以及  $x = 0.25$  時的比例與單

位晶胞體積和  $x=0.5$  時相同，所以由以上的判斷可以確定此含 Fe 的化合物擁有相寬的存在，可能的區間在反應比例  $x=0.5\sim 1.5$  內。如同上述含 Mn 化合物的分析方式，由於可獲得純相的範圍只在  $x=0.5\sim 0.75$  之間，實際相寬的範圍可能落在  $0.5\leq x < 1.5$  之間，需要經由單晶結構解析才可確定實際區間的範圍。

### 3-2 晶體結構分析

使用單晶 X-ray 繞射儀收集完整的繞射點數據，經過軟體分析後得到初步的晶體結構模型，選擇的空間群為  $C2/m$ ，解析過程中陰離子的填佔率皆在 99% 左右，因此假設陰離子都是百分之百填佔，所以本節針對陽離子的填佔進行探討。由於本篇論文之兩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，來判斷填佔原子為何。在兩種化合物內選取相寬間最大值及中間的比例，對各化合物進行晶體解析探討。陽離子總共有四個結晶學上的獨立位置，表 3-3 為各位置陽離子的原始電子密度，其中的  $x$  值為各晶體解析完成後所得的最終比例。

表 3-3 各陽離子位置之電子密度比較表

$C2/m$	$(\text{Mn}_{x-0.345}\square_{0.345}\text{Bi}_{0.24})\text{Bi}_4\text{Se}_8$	$\text{Mn}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$	$\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$	
$x$	2	1.46	1.39	1
M1	82.19	78.71	80.83	79.80
M2	83.46	77.07	80.19	80.08
M3	39.18	53.56	65.25	66.62
M4	22.41	28.20	25.69	25.98

□：缺陷

由表中可知道四個化合物內 M1 及 M2 的位置電子密度較接近

Bi 的電子數 (83)，大於 Mn (25)、Fe (26) 及 Sn (50) 許多，所以基本假設上可知此兩個位置為 Bi 的 100% 填占或是 Bi 和其他原子的混合填占，其中 Bi 的含量占大多數。

M1 的位置為扭曲的六配位八面體中心，與周圍 Se 的鍵長範圍在 2.82Å~3.10Å 之間，參考文獻 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub><sup>37</sup> 內 Bi-Se 鍵長範圍為 2.89Å~3.03Å，及等結構的 CuBi<sub>5</sub>S<sub>8</sub><sup>23</sup> 內 Bi-Se 鍵長範圍為 2.68Å~3.08Å，由鍵長範圍推測 M1 為合理的 Bi 填占。

M2 的周圍環境為結構內唯一非六配位八面體的鍵結，為五配位的四角錐體，常見於主族重元素內層 ns<sup>2</sup> 孤立電子對造成的 Inert pair effect<sup>38</sup> 之結果，使得主族重元素的鍵結情形可以有很大的變形，所以 Bi 在此的填占也屬合理。而在文獻的紀錄中，1985 年 Smith, P. K. 等人提出的 SnSb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 中 Sn 具有同樣形式的五配位環境<sup>39</sup>，1998 年的 Loose, A. 等人提出的 Cs<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> 內的結構也有 Sn 填占在五配位四角錐體的情形<sup>40</sup>，因此在含有 Sn 的比例內 M2 的位置假設為 Sn 和 Bi 的混合填占。

M3 位置的電子密度則產生了較大的差異，範圍從最小的 39.18 e.Å<sup>-3</sup> (Mn<sub>1.655</sub>Bi<sub>4.24</sub>Se<sub>8</sub>) 到最大的 66.62 e.Å<sup>-3</sup> (FeSnBi<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>)，並沒有接近單一元素的電子密度，可能與過渡金屬或 Sn 含量的多寡有決定性的因素，周圍鍵結環境為兩鍵稍短，四鍵稍長，偏向完美的六配位八面體，鍵長分佈由 2.76Å 到 2.87Å，填入 Mn (Fe)、Sn 或 Bi 都屬合理的鍵結方式<sup>23,38,41</sup>，推測此位置可能為 Mn (Fe)、Sn 任兩種元素和 Bi 的混合填占。

M4 位置的電子密度則偏向過渡金屬 Mn (Fe) 的電子數，在相同結構的化合物內，過渡金屬的位置也填在此位置，如 CuBi<sub>5</sub>S<sub>8</sub><sup>23</sup>、Mn<sub>0.695</sub>Bi<sub>2.2</sub>S<sub>3.95</sub><sup>42</sup> 等，所以此位置推測以過渡金屬 Mn 或 Fe 填占。

經過初步的假設，接著以公式，“Brown & Altermatt form”<sup>43</sup>： $v(R) = e^{(R-d)/0.37}$ ，假設每個陽離子位置皆是百分百填佔，對每個化合物的陽離子位置進行價電分析 (bond-valance analysis)， $v$  代表價電荷； $d$  表示結構中陰陽離子間的鍵長； $R$  則是特定常數，為比較多種化合物的鍵長後所歸類出最合理的經驗值，各種元素的  $R$  值皆不同，由原始反應的比例，假設過渡金屬 (Mn、Fe) 和 Sn 的價數為正二價，Bi 的價數為正三價，因此  $R$  值的選取為各元素價數所對應的數值。表 3-4 為各化合物每個陽離子位置對各個元素所做的價電分析，根據此結果以及上述的假設與晶體數據，將在以下各小節分別對各化合物做仔細的晶體結構解析。

表 3-4 各化合物陽離子位置對各元素的價電分析

	$(\text{Mn}_{x-0.345}\square_{0.345}\text{Bi}_{0.24})\text{Bi}_4\text{Se}_8$		$\text{Mn}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$			$\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$					
x	2		1.46			1.39			1		
元素	Bi	Mn	Bi	Sn	Mn	Bi	Sn	Fe	Bi	Sn	Fe
M1	<b>3.13</b>	1.15	<b>3.13</b>	<b>2</b>	1.15	<b>3.18</b>	<b>2.04</b>	1.14	<b>3.13</b>	<b>2.00</b>	1.13
M2	<b>3.09</b>	1.13	<b>3.05</b>	<b>1.95</b>	1.12	<b>3.15</b>	<b>2.02</b>	1.13	<b>3.03</b>	<b>1.94</b>	1.09
M3	4.64	1.7	4.02	2.57	1.48	3.92	2.51	1.41	3.73	2.39	1.34
M4	5.52	<b>2.02</b>	5.24	3.35	<b>1.92</b>	6.29	4.02	<b>2.26</b>	6.17	3.95	<b>2.22</b>

粗斜體字為各元素較符合價電數的位置

□：缺陷

### 3-2-1 $\text{Mn}_{1.655}\text{Bi}_{4.24}\text{Se}_8$ 晶體結構解析

此化合物在 1993 年 Stephen Lee 等人所發表  $\text{Mn}_{0.695}\text{Bi}_{2.2}\text{S}_{3.95}$ <sup>42</sup> 的研究中已被提及，皆為等結構的化合物，可是在此文獻內並沒有單晶解析的數據，為證明  $\text{Mn}_{1.655}\text{Bi}_{4.24}\text{Se}_8$  為此系列含 Mn 化合物內相寬的最大值，因此對此化合物從單晶所得的數據重新解析一遍。從  $x=2$  的比例反應物內挑得單晶，首先由元素分析 (EDX) 的結果，可知反

應所使用的元素皆有參與反應，再依據陽離子電子密度的分布（表 3-3），M1 及 M2 位置幾乎為百分之百的 Bi 填佔，在價電分析上這兩個位置填入 Bi 也符合正三價的假設。M3 位置由於陽離子電子密度介於 Bi 及 Mn 之間，以混合填佔的方式處理，M4 位置依據上述的假設及價電分析的結果填入 Mn 元素，但因電子密度不到 Mn 的電子數，假設有缺陷的存在，依此可初步得到幾近價電平衡的模型  $Mn_{1.655}Bi_{4.24}Se_8$ ， $RI/wR2=0.0296/0.0761$ ，接著依此比例進行純化的反應，卻會產生  $Bi_2Se_3$  的雜相，與可得到幾近純相的比例  $Mn_2Bi_4Se_8$  有所差距，於是以人工的方式重新調整價電子的數目，改變填佔方式，希望可以得到合理的模型。

M1、M2、M3 及 M4 位置的多重度分別為 4、4、2、2，在 M1 及 M2 位置為百分百 Bi 填佔的前提下，要得到純相的比例，必須將 M3 及 M4 位置強迫為 Mn 百分百填佔，精算後可得到  $RI/wR2=0.0620/0.1601$ ，R 值上升約一倍，R 值稍高，但剩餘電子密度會增加許多，約從  $2.52 e.\text{\AA}^{-3}$  上升至  $30.28 e.\text{\AA}^{-3}$ ，絕大多數變化在 M3 的位置，遠遠大過於可接受的範圍，因此我們認為合理的晶體模型仍為具有缺陷的  $Mn_{1.655}Bi_{4.24}Se_8$ ，只是必須在 Mn 過量的情形下才可能合出接近純相的產物。

推估雜相佔總產物的百分比，假設以  $Mn_2Bi_4Se_8$  的比例進行反應，在完全反應產生  $Mn_{1.655}Bi_{4.24}Se_8$  的前提下，約會產生一莫耳的 MnSe 雜相，佔整體的重量百分比約為 5% 左右，但因 MnSe 的繞射峰會與主產物重疊，所以在粉末繞射圖譜上分別不出來。所以下述此化合物的物理性質以可得到幾近純相比例的  $Mn_2Bi_4Se_8$  進行量測。

### 3-2-2 $Mn_{1.46}Sn_{0.54}Bi_4Se_8$ 晶體結構解析

此晶體是從比例  $x=1.5$  的反應內挑得。由表 3-3 可知 M1 到 M4 的位置都偏離某一個單一元素的價電子數，所以這四個位置可能都以混合填佔的方式佔據，根據之前的假設以及可得到純相的分子式  $Mn_{1.5}Sn_{0.5}Bi_4Se_8$  提出兩種可能的填佔方式。第一種為 M1 和 M3 位置以 Bi/Mn，M2 位置為 Bi/Sn，M4 位置則是 Mn/Sn 進行混合填佔，精算後得到幾近價電平衡的模型  $Mn_{1.515}Sn_{0.47}Bi_{4.01}Se_8$ ， $RI/wR2=0.0261/0.0590$ ，也跟初始純化比例幾乎一致，但經過價電分析，由表 3-4 可知 M1 的位置偏離 Mn 的價電數 (2+) 較多，並不適合 Mn 的填佔，在不進行人工調整電子密度的前提下，改成 Bi/Sn 的混合填佔則會使化學比例偏離價電平衡，所以針對以上情況做第二種假設，M1 和 M2 位置皆為 Bi/Sn 混合填佔，M4 固定為 Mn 百分百填佔，以人工方法調整 M3 位置 Bi/Mn 的比例由 0.499/0.501 到 0.539/0.461，精算後可得到價電平衡的化學式  $Mn_{1.46}Sn_{0.54}Bi_4Se_8$ ， $RI/wR2=0.0286/0.0735$ ，R 值比第一種假設的模型稍微上升，但也相差甚微，與原先可純化的化學比例差距也很小，所以我們認為假設二所得的填佔方式與化學式是比較合理的模型。

### 3-2-3 $Fe_xSn_{2-x}Bi_4Se_8$ ( $x=1, 1.39$ ) 晶體結構解析

由表 3-3 可知，此兩種比例的陽離子電子密度相差不多，所得到的似乎是相同的單晶數據，而非最後解析出來為兩種不同的化學式，但從 Cell Refinement 軟體的分析結果以及純化比例的不同 ( $x=1$  的比例是從  $x=1$  的反應中挑到單晶， $x=1.39$  的比例則是在  $x=1.5$  的反應條件中挑到單晶)，進一步由 SMART 程式所得到的晶胞常數可知 Fe 含量比例為 1 的三軸長以及體積皆大於 Fe 含量為 1.39 的比例，由表 3-5 可清楚得知。因此我們可以推測這兩組數據並非為相同單晶

數據，單位晶胞體積較小的，Fe 的含量相對較多。

根據價電分析(表 3-4)以及之前  $Mn_{1.46}Sn_{0.54}Bi_4Se_8$  的單晶模型，假設兩個含 Fe 的化合物 M1 及 M2 位置皆由 Bi/Sn 混合填佔，M4 位置則為百分百的 Fe 填佔，唯一改變填佔方式的位置在 M3，對  $x=1.39$  的比例而言，固定 Bi/Fe 的比例為 0.608/0.342，精算後得  $R1/wR2=0.0429/0.1184$ ，化學式為  $Fe_{1.39}Sn_{0.61}Bi_4Se_8$ 。接著處理  $x=1$  的填佔模型，首先使用相同的填佔方式去進行解析，精算後所得到的價電平衡模型，Fe 的含量和  $x=1.39$  的比例相差不遠，與單位晶胞體積大小的趨勢不符，再由表 3-4 的價電分析可以得知，M3 位置以 Sn 填佔會比 Fe 來的適當，將 M3 的位置改以 Bi/Sn 做混合填佔，使用人工方式將 Bi/Sn 比例固定為 0.467/0.533，精算後得  $R1/wR2=0.0288/0.0744$ ，化學式為  $FeSnBi_4Se_8$ 。

表 3-5  $Fe_xSn_{2-x}Bi_4Se_8$  ( $x = 1, 1.39$ ) 的晶胞常數

x	1	1.39
a (Å)	13.376(3)	13.306(3)
b (Å)	4.1205(8)	4.1095(8)
c (Å)	15.066(3)	15.034(3)
V (Å <sup>3</sup> )	752.8(3)	745.3(3)

以上兩個化合物的填佔模型，R 值皆在可接受的範圍內，單位晶胞體積也符合隨著 Fe 含量的減少而上升的趨勢，在 M3 位置的價電分析上  $x=1$  比起  $x=1.39$  的比例也較適合 Sn 的填佔，因此認為上述的填佔方式對於這兩個化合物是比較合理的，也跟之前含 Mn 化合物的模型較為一致。

表 3-6 Mn<sub>1.46</sub>Sn<sub>0.54</sub>Bi<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> 及 Mn<sub>1.655</sub>Bi<sub>4.24</sub>Se<sub>8</sub> 化合物的晶體結構資料表

	Mn <sub>1.46</sub> Sn <sub>0.54</sub> Bi <sub>4</sub> Se <sub>8</sub>	Mn <sub>1.655</sub> Bi <sub>4.24</sub> Se <sub>8</sub>
Empirical formula	Mn <sub>1.46</sub> Sn <sub>0.54</sub> Bi <sub>4</sub> Se <sub>8</sub>	Mn <sub>1.655</sub> Bi <sub>4.24</sub> Se <sub>8</sub>
Formula weight	3223.81	3217.36
Temperature (K)	298(2)	298(2)
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group, No.	C2/m No.12	C2/m No.12
a (Å)	13.466(3)	13.389(3)
b (Å)	4.1041(8)	4.0916(8)
c (Å)	15.254(3)	15.250(3)
$\beta$ (°)	115.46(3)	115.60(3)
V (Å <sup>3</sup> )	761.2(3)	753.4(3)
Z	2	2
Density (calculated) (g/cm <sup>3</sup> )	7.033	7.091
Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )	48.904	59.388
F(000)	1335	1330.59
Crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.05 x 0.05 x 0.08	0.05 x 0.05 x 0.08
range for data collection	1.48° to 28.29°	1.48° to 28.44°
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17 -5 ≤ k ≤ 5 -16 ≤ l ≤ 20	-17 ≤ h ≤ 7 -5 ≤ k ≤ 5 -20 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	4509	4455
Independent reflections	1079 [R(int) = 0.0413]	1072 [R(int) = 0.0371]
Data / restraints / parameters	1079 / 0 / 48	1072 / 0 / 48
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.084	1.086
R1/wR2 [I > 2σ(I)]	0.0286/0.0714	0.0296/0.0740
R1/wR2 (all data)	0.0330/0.0735	0.0330/0.0761
Extinction coefficient	0.00028(8)	0.00019(8)
Largest diff. peak and hole (e.Å <sup>-3</sup> )	2.276 and -2.201	2.517 and -3.016
$R1 = \frac{\sum   F_o  -  F_c  }{\sum  F_o } \quad wR2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)]} \right\}^{1/2}$		

表 3-7 Mn<sub>1.46</sub>Sn<sub>0.54</sub>Bi<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> 化合物的原子位置與熱參數值(Å<sup>2</sup>x 10<sup>-3</sup>)

Sites	x	y	z	U(eq)	Occ.
M(1)	0.1489(1)	0	0.3675(1)	21(1)	Bi/Sn=0.897(7)/ 0.103(7)
M(2)	0.7820(1)	0	0.1382(1)	25(1)	Bi/Sn=0.834(7)/ 0.166(7)
M(3)	0.5	0	0.5	23(1)	Bi/Mn=0.539/0.461
M(4)	0	0	0	14(1)	Mn=1
Se(1)	0.8379(1)	0	0.4368(1)	19(1)	1
Se(2)	0.1601(1)	0	0.1762(1)	19(1)	1
Se(3)	0.3847(1)	0	0.0434(1)	17(1)	1
Se(4)	0.4903(1)	0	0.3108(1)	23(1)	1

表 3-8 Mn<sub>1.655</sub>Bi<sub>4.24</sub>Se<sub>8</sub> 化合物的原子位置與熱參數值(Å<sup>2</sup>x 10<sup>-3</sup>)

Sites	x	y	z	U(eq)	Occ.
M(1)	0.3514(1)	0	0.1299(1)	17(1)	Bi=1
M(2)	0.7183(1)	0	0.3628(1)	20(1)	Bi=1
M(3)	0	0	0	17(1)	Bi/Mn=0.241(5)/ 0.759(5)
M(4)	0.5	0	0.5	16(1)	Mn=0.89(1)
Se(1)	0.6587(1)	0	0.0606(1)	15(1)	1
Se(2)	0.1139(1)	0	0.4552(1)	13(1)	1
Se(3)	0.3411(1)	0	0.3249(1)	16(1)	1
Se(4)	0.9116(1)	0	0.1849(1)	18(1)	1

表 3-9 Mn<sub>1.46</sub>Sn<sub>0.54</sub>Bi<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> 化合物中各原子的非均向熱參數值(Å<sup>2</sup>x 10<sup>-3</sup>)

Sites	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
M(1)	21(1)	20(1)	19(1)	0	4(1)	0
M(2)	22(1)	25(1)	21(1)	0	2(1)	0
M(3)	20(1)	21(1)	25(1)	0	8(1)	0
M(4)	9(1)	17(1)	11(1)	0	1(1)	0
Se(1)	19(1)	21(1)	17(1)	0	6(1)	0
Se(2)	23(1)	19(1)	15(1)	0	9(1)	0
Se(3)	16(1)	18(1)	14(1)	0	5(1)	0
Se(4)	17(1)	18(1)	23(1)	0	-1(1)	0

表 3-10 Mn<sub>1.655</sub>Bi<sub>4.24</sub>Se<sub>8</sub> 化合物中各原子的非均向熱參數值(Å<sup>2</sup>x 10<sup>-3</sup>)

Sites	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
M(1)	15(1)	19(1)	17(1)	0	5(1)	0
M(2)	16(1)	23(1)	17(1)	0	3(1)	0
M(3)	13(1)	19(1)	20(1)	0	7(1)	0
M(4)	10(1)	21(2)	16(2)	0	4(1)	0
Se(1)	12(1)	19(1)	14(1)	0	7(1)	0
Se(2)	10(1)	17(1)	12(1)	0	6(1)	0
Se(3)	18(1)	20(1)	14(1)	0	12(1)	0
Se(4)	12(1)	17(1)	19(1)	0	1(1)	0

表 3-11  $\text{Mn}_{1.46}\text{Sn}_{0.54}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  化合物中各陰陽離子間距(Å)

M(1)-Se(4)×2	2.8175(10)	M(2)-Se(2)	2.8402(9)
M(1)-Se(1)	2.9149(12)	M(2)-Se(3)×2	3.1515(9)
M(1)-Se(2)	2.9838(12)	M(3)-Se(4)×2	2.8310(13)
M(1)-Se(1)×2	3.0813(10)	M(3)-Se(1)×4	2.8451(9)
M(2)-Se(3)	2.7137(17)	M(4)-Se(2)×2	2.6253(16)
M(2)-Se(2)	2.8402(8)	M(4)-Se(3)×4	2.8183(8)

表 3-12  $\text{Mn}_{1.655}\text{Bi}_{4.24}\text{Se}_8$  化合物中各陰陽離子間距(Å)

M(1)-Se(4)×2	2.8194(9)	M(2)-Se(2)×2	3.1335(10)
M(1)-Se(1)	2.8501(13)	M(3)-Se(4)×2	2.7509(14)
M(1)-Se(3)	3.0312(13)	M(3)-Se(1)×4	2.8007(17)
M(1)-Se(1) ×2	3.0995(11)	M(4)-Se(3)×2	2.5965(16)
M(2)-Se(2)	2.7185(16)	M(4)-Se(2) ×4	2.8102(8)
M(2)-Se(3) ×2	2.8364(9)		

表 3-13  $\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  ( $x=1, 1.39$ ) 化合物的晶體結構資料表

Empirical formula	$\text{FeSnBi}_4\text{Se}_8$	$\text{Fe}_{1.39}\text{Sn}_{0.61}\text{Bi}_4\text{Se}_8$
Formula weight	3284.28	3235.26
Temperature (K)	298(2)	298(2)
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group, No.	$C2/m$ No.12	$C2/m$ No.12
a (Å)	13.376(3)	13.306(3)
b (Å)	4.1205(8)	4.1095(8)
c (Å)	15.066(3)	15.034(3)
$\beta$ (°)	114.96(3)	114.96(3)
V (Å <sup>3</sup> )	752.8(3)	745.3(3)
Z	2	2
Density (calculated) (g/cm <sup>3</sup> )	7.244	7.208
Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )	49.82	50.325
F(000)	1360	1341.28
Crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.075 x 0.075 x 0.9	0.075 x 0.075 x 0.1
Theta range for data collection	1.49° to 28.30°	1.49° to 28.42°
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 7, -5 ≤ k ≤ 5 -19 ≤ l ≤ 19	-17 ≤ h ≤ 17 -5 ≤ k ≤ 5 -19 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	4371	3055
Independent reflections	1062 [R(int) = 0.0363]	1036 [R(int) = 0.0374]
Data / restraints / parameters	1062 / 0 / 48	1036 / 0 / 48
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.079	1.063
R1/wR2 [I > 2σ(I)]	0.0288/0.0730	0.0429/0.1151
R1/wR2 (all data)	0.0312/ 0.0744	0.0473/0.1184
Extinction coefficient	0.00074(9)	0.00022(13)
Largest diff. peak and hole (e.Å <sup>-3</sup> )	2.463 and -2.627	3.624 and -3.700
$R1 = \frac{\sum   F_o  -  F_c  }{\sum  F_o } \quad wR2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$		

表 3-14 FeSnBi<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> 化合物的原子位置與熱參數值(Å<sup>2</sup>x 10<sup>-3</sup>)

Sites	x	y	z	U(eq)	Occ.
M(1)	0.1507(1)	0	0.3620(1)	23(1)	Bi/Sn=0.878(7)/ 0.122(7)
M(2)	0.7822(1)	0	0.1377(1)	30(1)	Bi/Sn=0.887(8)/ 0.113(8)
M(3)	0.5	0	0.5	17(1)	Bi/Sn=0.467/0.533
M(4)	0	0	0	21(1)	Fe=1
Se(1)	0.8360(1)	0	0.4326(1)	20(1)	1
Se(2)	0.4913(1)	0	0.3062(1)	23(1)	1
Se(3)	0.1530(1)	0	0.1701(1)	23(1)	1
Se(4)	0.3859(1)	0	0.0439(1)	21(1)	1

表 3-15 Fe<sub>1.39</sub>Sn<sub>0.61</sub>Bi<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> 化合物的原子位置與熱參數值(Å<sup>2</sup>x 10<sup>-3</sup>)

Sites	x	y	z	U(eq)	Occ.
M(1)	0.3495(1)	0	0.1369(1)	20(1)	Bi/Sn=0.844(9)/ 0.157(9)
M(2)	0.7175(1)	0	0.3623(1)	25(1)	Bi/Sn=0.85(1)/ 0.15(1)
M(3)	0	0	0	13(1)	Bi/Fe=0.608/0.342
M(4)	0.5	0	0.5	20(1)	Fe=1
Se(1)	0.5636(1)	0	0.0665(1)	20(1)	1
Se(2)	0.0092(1)	0	0.1927(1)	23(1)	1
Se(3)	0.3463(1)	0	0.3296(1)	20(1)	1
Se(4)	0.1135(1)	0	0.4563(1)	18(1)	1

表 3-16 FeSnBi<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> 化合物中各原子的非均向熱參數值( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ )

Sites	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
M(1)	19(1)	17(1)	26(1)	0	4(1)	0
M(2)	26(1)	24(1)	26(1)	0	-2(1)	0
M(3)	14(1)	14(1)	21(1)	0	6(1)	0
M(4)	16(1)	24(1)	18(1)	0	3(1)	0
Se(1)	19(1)	18(1)	22(1)	0	7(1)	0
Se(2)	16(1)	17(1)	27(1)	0	-1(1)	0
Se(3)	31(1)	19(1)	24(1)	0	17(1)	0
Se(4)	18(1)	26(1)	16(1)	0	5(1)	0

表 3-17 Fe<sub>1.39</sub>Sn<sub>0.61</sub>Bi<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> 化合物中各原子的非均向熱參數值( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ )

Sites	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
M(1)	12(1)	17(1)	27(1)	0	5(1)	0
M(2)	16(1)	24(1)	28(1)	0	1(1)	0
M(3)	6(1)	12(1)	23(1)	0	7(1)	0
M(4)	10(2)	27(2)	21(1)	0	5(1)	0
Se(1)	14(1)	20(1)	27(1)	0	11(1)	0
Se(2)	9(1)	16(1)	34(1)	0	0(1)	0
Se(3)	22(1)	18(1)	26(1)	0	17(1)	0
Se(4)	9(1)	26(1)	20(1)	0	7(1)	0

表 3-18 FeSnBi<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> 化合物中各陰陽離子間距(Å)

M(1)-Se(2)×2	2.8256(9)	M(2)-Se(4)×2	3.1325(10)
M(1)-Se(3)	2.9034(13)	M(3)-Se(2)×2	2.8729(14)
M(1)-Se(1)	3.0239(13)	M(3)-Se(1)×4	2.8654(9)
M(1)-Se(1)×2	3.0480(10)	M(4)-Se(3)×2	2.5160(16)
M(2)-Se(4)	2.7105(16)	M(4)-Se(4)×4	2.8046(8)
M(2)-Se(3)×2	2.8616(9)		

表 3-19 Fe<sub>1.39</sub>Sn<sub>0.61</sub>Bi<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> 化合物中各陰陽離子間距(Å)

M(1)-Se(2)×2	2.8169(12)	M(2)-Se(4)×2	3.1271(12)
M(1)-Se(3)	2.9158(15)	M(3)-Se(2)×2	2.8474(18)
M(1)-Se(1)	2.9881(16)	M(3)-Se(1)×4	2.8499(12)
M(1)-Se(1)×2	3.0419(13)	M(4)-Se(3)×2	2.5151(19)
M(2)-Se(4)	2.7050(19)	M(4)-Se(4)×2	2.7881(10)
M(2)-Se(3)×2	2.8483(11)	M(4)-Se(4)×2	2.7881(9)

### 3-3 晶體結構描述

本論文內所列的化合物與已知礦物 Grumiplucite<sup>44</sup> 為等結構化合物，晶體組成的結構單元類似於礦物 Lillianite( $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$ )<sup>45,46</sup>。 $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$  的結構由兩個相同且對稱的 NaCl-type 塊狀單元所組成，由圖 3-6 可知，沿著 NaCl (311) 平面的方向做鏡面對稱操作會產生類似 twin 的結構，此平面稱做為 Tropochemical cell twinning plane<sup>47</sup>。在此平面的兩側沿著 NaCl[311]方向，可在同一條線上通過所有晶體學獨立陽離子位置，其中總共由四個六配位的八面體所組成，組成的單元為 NaCl(311)-type 結構，類似 Lillianite 結構的化合物稱為“L series”， $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$  以 L(4,4) 表示(圖 3-7)，這兩個數字所代表的意義為在 Tropochemical cell twinning 兩側 NaCl(311)-type 結構的厚度，各由幾個八面體所構成，兩側組成的數目不需相同。2003 年 G. Kanatzidis 教授所發表的兩個化合物  $\text{K}_{0.54}\text{Sn}_{4.92}\text{Bi}_{2.54}\text{Se}_9$  和  $\text{KSn}_5\text{Bi}_5\text{Se}_{13}$ <sup>25</sup> 也屬於 L series，分別以 L(7,7) 及 L(4,5) 表示。

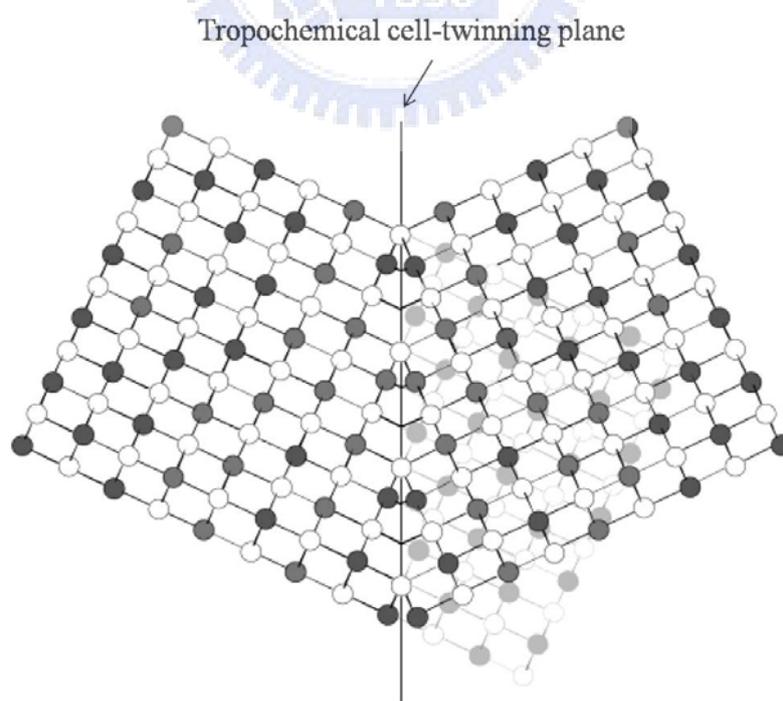


圖 3-6 沿著 NaCl (311) 平面的方向做鏡面對稱操作會得到類似 twin 的情形，灰色直線稱為 Tropochemical cell twinning plane

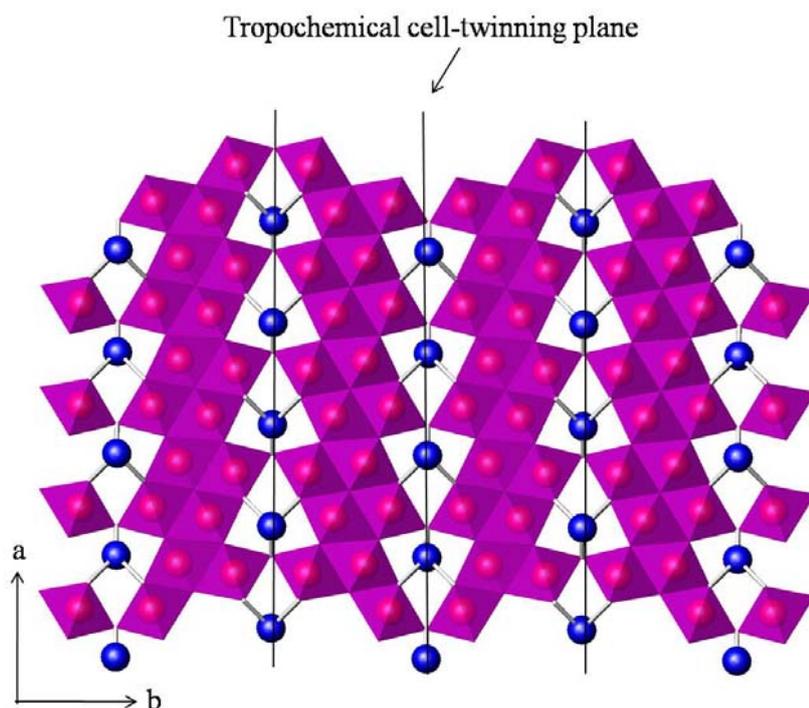


圖 3-7  $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$  沿  $c$  軸投影的晶體結構圖，Tropochemical cell twinning plane 兩側 NaCl (311) -type 的結構各有四個八面體，稱為 L (4,4)。

本篇論文所列的化合物也屬於此系列，沿著  $b$  軸投影，在 Tropochemical cell twinning plane 兩側 NaCl(311) -type 結構的厚度，分別由一個及三個八面體結構所組成，以 L (3,1) 表示。圖 3-8 展示了新化合物的晶體結構圖、單位晶胞圖以及結構內各陽離子的配位環境。

整體結構由兩層皆平行  $c$  軸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，層與層之間由 Se 連結，厚層及薄層的厚度分別約為  $12.36\text{\AA}$  和  $7.08\text{\AA}$ 。所選取的空間群為  $C2/m$ ，陰陽離子各有四個結晶學上的獨立位置。

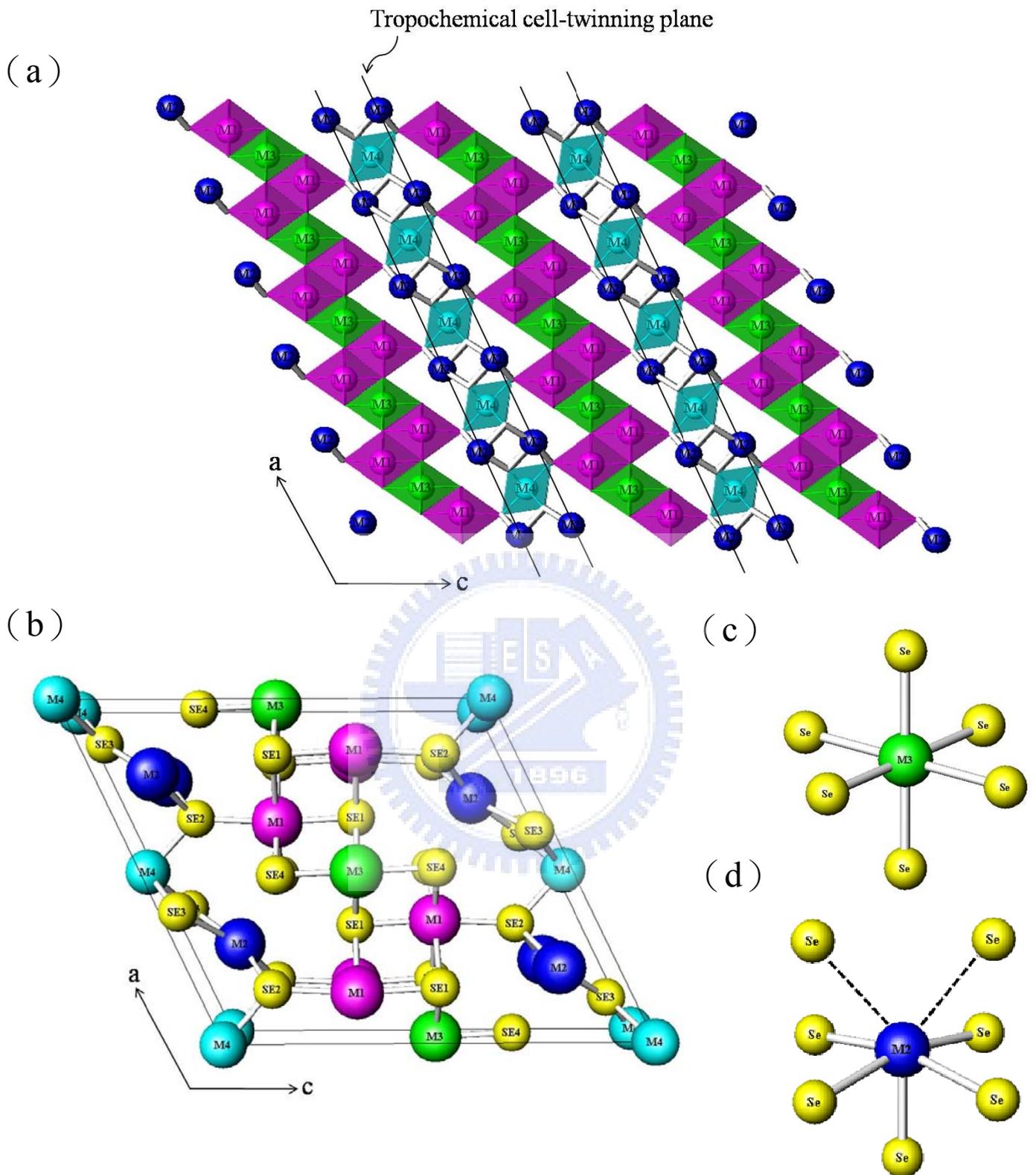


圖 3-8  $Mn_{1.655}Bi_{4.24}Se_8$ 、 $Mn_{1.46}Sn_{0.54}Bi_4Se_8$ 、 $Fe_xSn_{2-x}Bi_4Se_8$  ( $x = 1, 1.39$ ) (a) 沿  $b$  軸投影晶體結構，M1 和 M2 位置由 Bi/Sn 混合填佔，M3 為 Bi 和 Sn/Mn/Fe 其中之一混合填佔，M4 為 Mn 或 Fe 填佔 (b) 單位晶胞圖 (c) M3 的配位環境，M1、M4 為類似的配位環境 (d) M2 的配位環境，虛線代表未鍵結。

首先觀察厚層的區塊，為 NaCl (311) -type 的結構，其中有兩個陽離子的位置，分別為 M1 及 M3 位置，每個陽離子的周圍由六個 Se 陰離子鍵結而成六配位的八面體，比較每個化合物內的鍵長差異，M1-Se6 中最大及最小的差距約 0.2799Å 和 0.2224Å；M3-Se6 則為 0.0507Å 和 0.0025Å，所以相對於 M3 位置，M1-Se6 鍵長範圍分佈較廣，處於扭曲度較大的八面體中心，M3-Se6 則偏向於較完美的八面體，彼此間皆以共邊 (edge-sharing) 的方式連接。在每個化合物內，M1 位置填佔方式皆由 Bi/Sn 混合填佔，M3 位置則略有不同，在 FeSnBi<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> 為 Bi/Sn 混合填佔，其餘三個晶體的解析過程皆以 Bi 和過渡金屬進行混合填佔，比較每個化合物間鍵長的長短，M3 位置和周圍 Se 離子的鍵結長度隨著過渡金屬的減少，Sn 含量的增加而增長。Mn<sub>1.655</sub>Bi<sub>4.24</sub>Se<sub>8</sub> 內 M3-Se 的平均鍵長為 2.78Å，Mn<sub>1.46</sub>Sn<sub>0.54</sub>Bi<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> 則為 2.84Å；Fe<sub>1.39</sub>Sn<sub>0.61</sub>Bi<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> 內 M3-Se 的平均鍵長為 2.85Å，FeSnBi<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> 則為 2.87Å。根據陽離子電子密度分佈 (表 3-3) 及以上的結果，可說明這一系列的化合物中，隨著過渡金屬及 Sn 含量的不同，對 M3 位置造成的影響較大。

薄層中只有一個六配位的八面體，為 M4 位置，中心被過渡金屬 (Mn、Fe) 所填佔，這與已知文獻<sup>23,42</sup> 內等結構的化合物填佔模式相同，對照表 3-4 價電分析的結果，此位置也適合過渡金屬的填佔。最後一個陽離子位置 M2 位在 Trochochemical cell twinning plane 上，為結構內唯一非六配位八面體的環境，鍵長分佈也較廣，由 2.71Å 到 3.15Å，形成五配位四角錐的環境，稍遠處還有兩個未鍵結的 Se 離子，鍵長約 3.56Å，如此變形的鍵結環境常見於主族重元素內層 ns<sup>2</sup> 孤立電子對造成的 Inert pair effect<sup>38</sup> 之結果，因此這位置選擇由 Bi/Sn 進行混合填佔。每個八面體由 M2 為中心的五配位四角錐交替連結沿 a 軸

方向無限延伸，在  $b$  軸方向則以共邊 (edge-sharing) 的方式連接。

### 3-4 熱分析

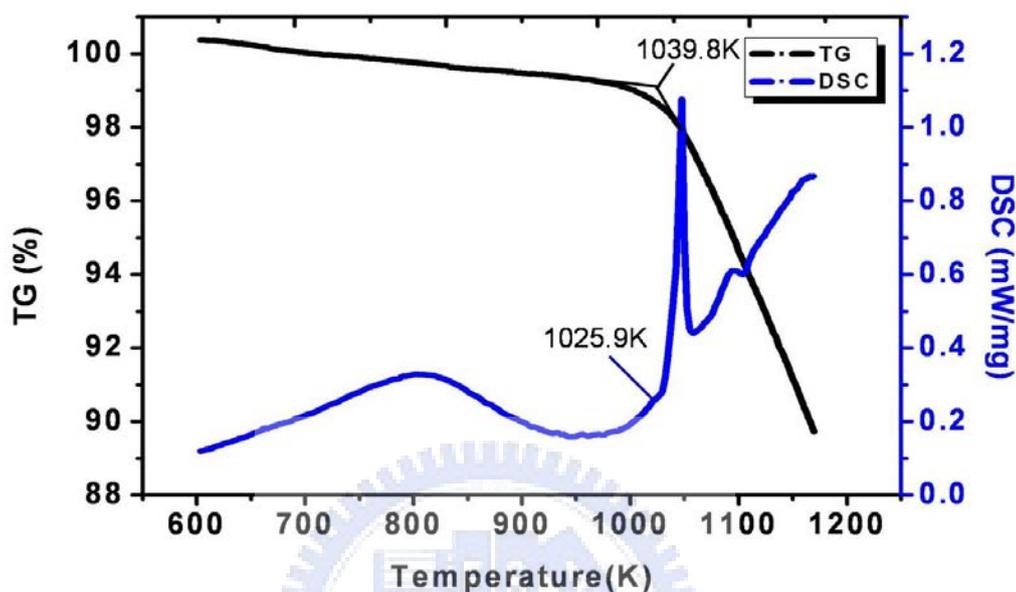


圖 3-9  $\text{Mn}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  的 TG/DSC 分析圖譜

由於實驗儀器方面的問題，熱分析實驗只進行了  $\text{Mn}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  的測量。圖 3-9 為化合物  $\text{Mn}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  的 TG/DSC 分析圖譜，從 TG 上觀察，產物約在 1039.8K 左右有熱重損失的現象，從 1040K 到 1095K 的範圍內重量大約損失了 5%，在 1039.8K 的溫度之前並沒有觀察到有明顯的熱重變化。在 DSC 部分，在開始產生熱重損失的相近溫度下，有明顯的吸熱反應，推測可能有相變化或熔化發生，也有可能是化合物氣化之前裂解反應的吸熱峰。從 TG 及 DSC 的圖譜上觀察在開始產生氣化之前的曲線並沒有多餘的吸熱峰或明顯熱重損失，以及粉末 X-ray 繞射圖譜的比對可以推測化合物  $\text{Mn}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  為接近純相的樣品。

### 3-5 漫反射吸收光譜

測量 UV-VIS 漫反射吸收光譜的原因在於，希望藉由化合物的光學特性來量測能距的大小，當所使用的光能量剛好符合半導體能距大小時，會開始有吸收的訊號產生，但波長在 1800nm 以上(小於 0.69eV)的吸收易受到水氣的干擾影響，所得到的曲線不如其餘區段來的平順。實驗所使用的波段在於 500nm~1800nm 之間 (2.48eV~0.69eV)，由圖 3-10 可以觀察到大約在 1.4eV 左右的能量區間有雜訊的產生，這是由於轉換光源量測時所產生的訊號。在  $Mn_xSn_{2-x}Bi_4Se_8$  系統中可觀察到，當 Mn 含量較多時所推測出的能距較大。但由於實驗儀器的限制，最大波長只能測到 1800nm (能量最小為 0.69eV)，由圖形中無法得知化合物對光開始吸收的轉折點為何處，而無法確切的得到各化合物能距的大小，所以無論是含 Mn 或 Fe 的化合物，只能推斷能距皆小於 0.69eV。

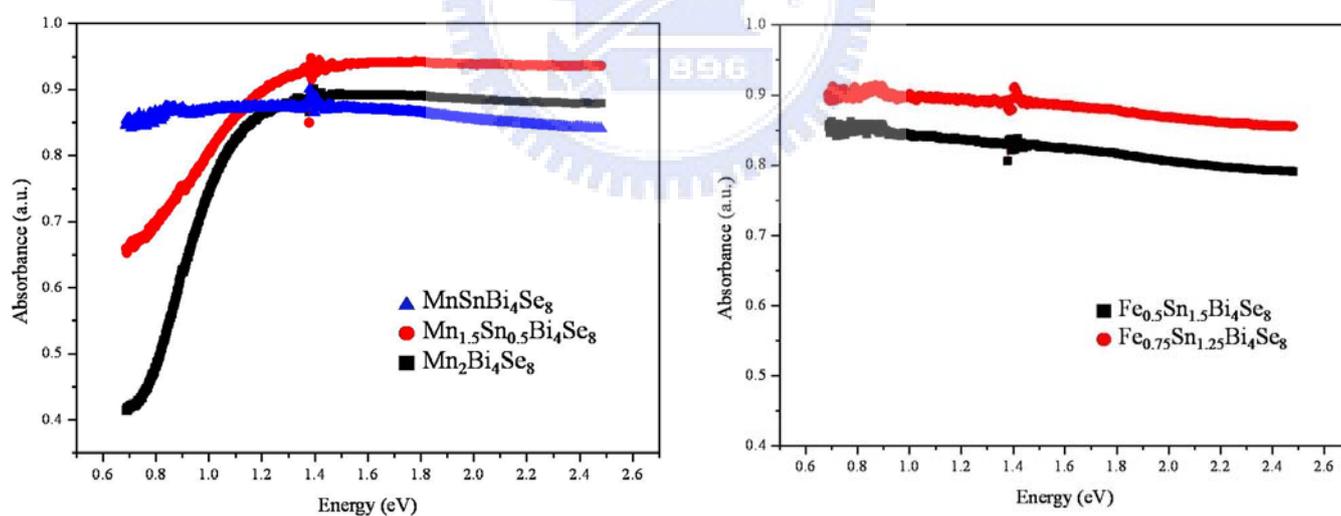


圖 3-10 漫反射吸收光譜

### 3-6 物理性質

#### 3-6-1 導電度

圖 3-11a 展示了含 Mn 化合物的電阻率在不同溫度下的變化。可明顯看出每個化合物隨著溫度的上升，電阻率隨之下降，表現出半導體的行為。

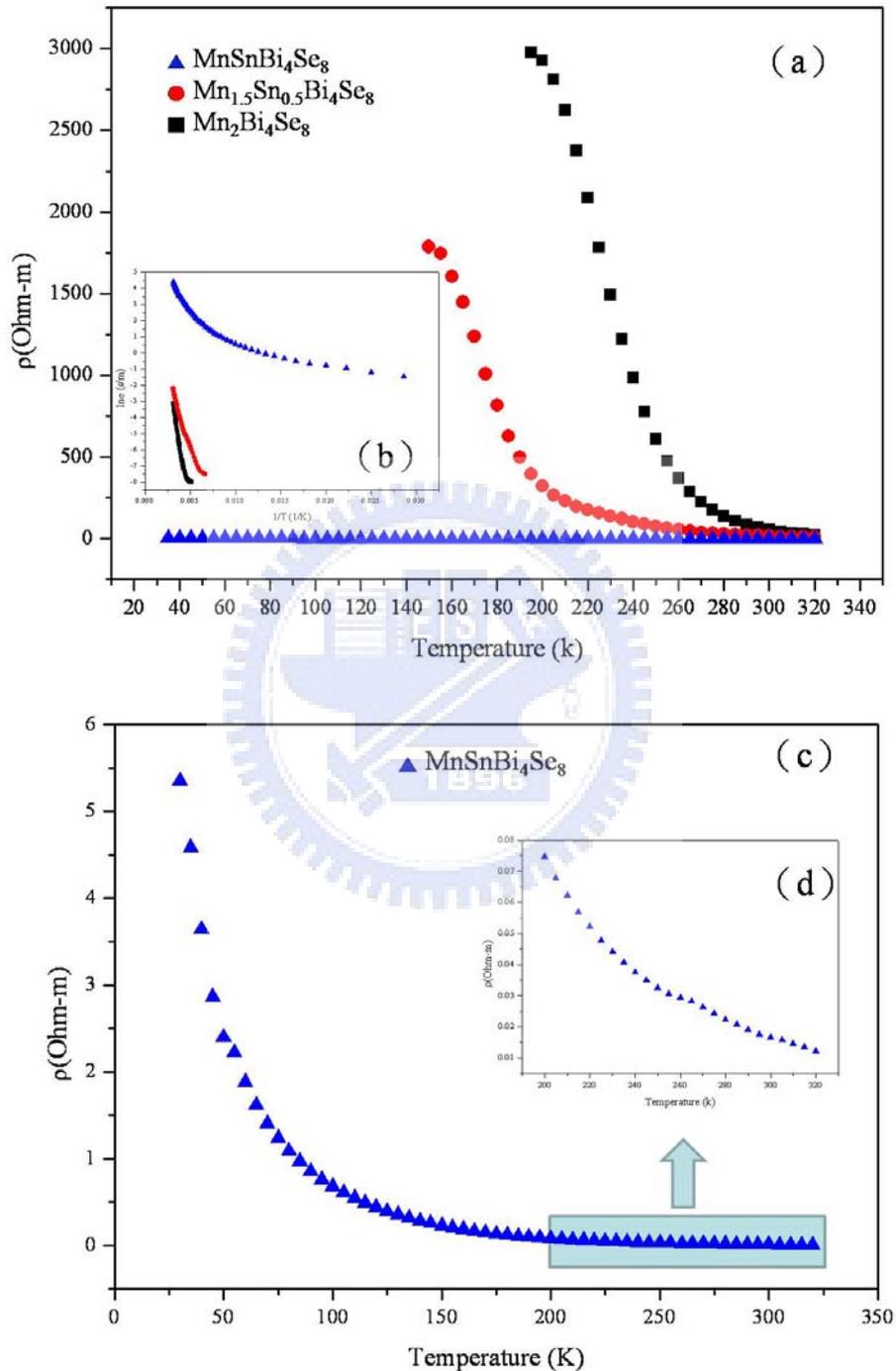


圖 3-11 (a)  $\text{Mn}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  ( $x = 1, 1.5, 2$ ) 電阻率對溫度分佈圖 (b) 電導係數取自然對數對溫度倒數之分布圖 (c)  $\text{MnSnBi}_4\text{Se}_8$  電阻率對溫度分佈圖 (d) 200K 到 320K 之間  $\text{MnSnBi}_4\text{Se}_8$  電阻率對溫度分佈圖

由於  $\text{Mn}_2\text{Bi}_4\text{Se}_8$  及  $\text{Mn}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  的電阻較大，在測量的溫度範圍內會大過測量儀器的偵測極限， $\text{Mn}_2\text{Bi}_4\text{Se}_8$  及  $\text{Mn}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  分別只能從 200K 及 150K 開始量測，在低溫範圍內的電阻值無法測得。 $\text{Mn}_2\text{Bi}_4\text{Se}_8$  從 200K 的電阻率  $2.93 \times 10^3 \text{ Ohm} \cdot \text{m}$ ，隨著溫度上升電阻率一路下降到 320K 的  $22.7 \text{ Ohm} \cdot \text{m}$ 。化合物  $\text{Mn}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  從 150K 的電阻率  $1.79 \times 10^3 \text{ Ohm} \cdot \text{m}$ ，隨著溫度上升電阻率一路下降到 320K 的  $9.0 \text{ Ohm} \cdot \text{m}$ 。

在  $\text{MnSnBi}_4\text{Se}_8$  化合物方面，電阻率明顯小於其餘兩個化合物，由圖 3-11c 更可清楚看出，電阻率隨著溫度上升而下降的幅度，從 35K 的  $4.29 \text{ Ohm} \cdot \text{m}$ ，隨著溫度上升電阻率一路下降到 320K 的  $1.23 \times 10^{-2} \text{ Ohm} \cdot \text{m}$ 。圖 3-11b 為含 Mn 化合物的電導係數取自然對數對溫度倒數的曲線分佈圖，可以經由 Arrhenius equation 去推算出電導係數與能距的關係，由於每個化合物在低溫的範圍內皆偏離一般半導體線性的行為，所以我們選取 200K 以上的區段，在線性回歸係數的平方  $R^2 = 0.99$  以上的線性水準內，計算各化合物的半導體能距， $\text{Mn}_2\text{Bi}_4\text{Se}_8$  約為  $0.56\text{eV}$ ； $\text{Mn}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  約為  $0.38\text{eV}$ ； $\text{MnSnBi}_4\text{Se}_8$  約為  $0.15\text{eV}$ 。

圖 3-12a 展示  $\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  ( $x = 0.5, 0.75$ ) 電阻率與溫度的分佈圖，高溫段 300K 左右的導電度值相距不大，在相同的數量級內，從圖 3-12b 可清楚看出在 200K 到 320K 之間，Fe 含量較多的化合物導電度相對較佳。兩個化合物都隨著溫度的上升，電阻率因而下降，呈現半導體的行為。 $\text{Fe}_{0.5}\text{Sn}_{1.5}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  從 30K 的電阻率  $3.25 \times 10^{-1} \text{ Ohm} \cdot \text{m}$ ，隨著溫度上升電阻率一路下降到 320K 的  $5.66 \times 10^{-3} \text{ Ohm} \cdot \text{m}$ 。化合物  $\text{Fe}_{0.75}\text{Sn}_{1.25}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  從 30K 的電阻率  $1.88 \times 10^{-2} \text{ Ohm} \cdot \text{m}$ ，隨著溫度上升電阻率一路下降到 320K 的  $1.69 \times 10^{-3} \text{ Ohm} \cdot \text{m}$ 。圖 3-12c 為含 Fe 化合物的電導係數取自然對數對溫度倒數的曲線分佈圖，選取 200K 以上，

回歸係數  $R^2 = 0.99$  以上的線性水準內，使用 Arrhenius equation 計算各化合物的半導體能距， $\text{Fe}_{0.75}\text{Sn}_{1.25}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  約為  $0.09\text{eV}$ ； $\text{Fe}_{0.5}\text{Sn}_{1.5}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  約為  $0.14\text{eV}$ 。

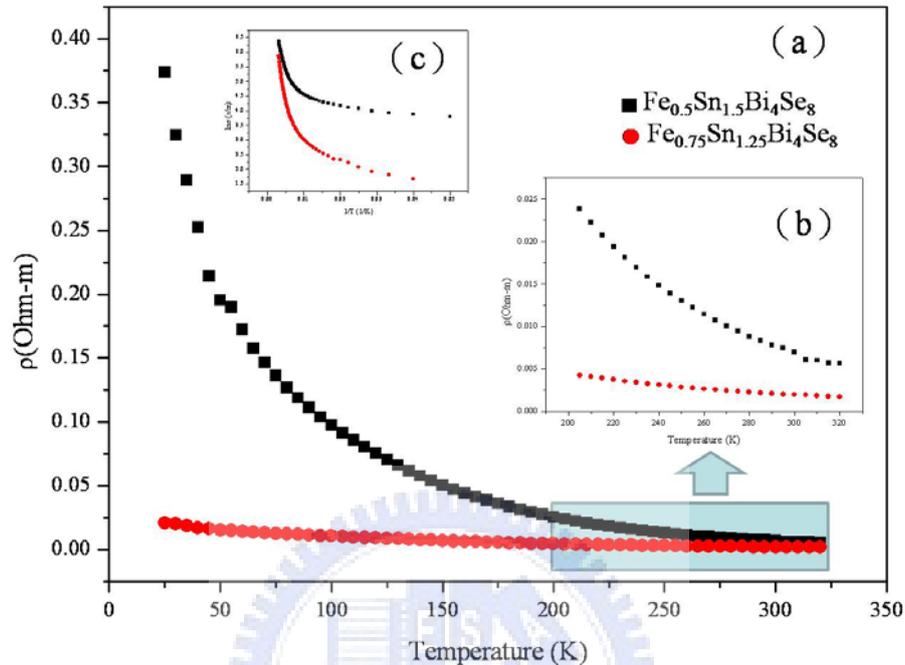


圖 3-12 (a)  $\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  ( $x = 0.5, 0.75$ ) 電阻率對溫度分佈圖 (b) 200K 到 320K 之間  $\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  ( $x = 0.5, 0.75$ ) 電阻率對溫度分佈圖 (c) 電導係數取自然對數對溫度倒數之分布圖

### 3-6-2 Seebeck 係數

化合物  $\text{Mn}_2\text{Bi}_4\text{Se}_8$  與  $\text{Mn}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  為電阻值較大的半導體，在測量過程中所得到的數據均在 0 附近上下震動，並且在溫度 400K 左右到達儀器的偵測極限而無法繼續實驗的進行。由於  $\text{MnSnBi}_4\text{Se}_8$  測量至 450K 以後數值呈現不規則的跳動，且幅度過大，測量範圍就從 300K 到 450K。圖 3-13 展示  $\text{MnSnBi}_4\text{Se}_8$  Seebeck 係數從 300K 到 450K 及  $\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  ( $x = 0.5, 0.75$ ) Seebeck 係數從 300K 到 500K 之間的測量結果，顯示材料皆為 n-type 的半導體。在室溫到 450K 的區間中，化合物  $\text{MnSnBi}_4\text{Se}_8$  的 Seebeck 係數在  $-220\mu\text{V/K}$  左右跳動，變化不大；在室溫到 500K 的區間中化合物  $\text{Fe}_{0.75}\text{Sn}_{1.25}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  的 Seebeck 係數從

-84 $\mu\text{V/K}$  緩慢下降到-120 $\mu\text{V/K}$  左右;化合物  $\text{Fe}_{0.5}\text{Sn}_{1.5}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  的 Seebeck 係數從-78 $\mu\text{V/K}$  緩慢下降到-90 $\mu\text{V/K}$  左右。與商業化 n-type 熱電致冷片  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  做比較,其 Seebeck 係數約為-200 $\mu\text{V/K}$ ,化合物  $\text{MnSnBi}_4\text{Se}_8$  較為接近此數值。

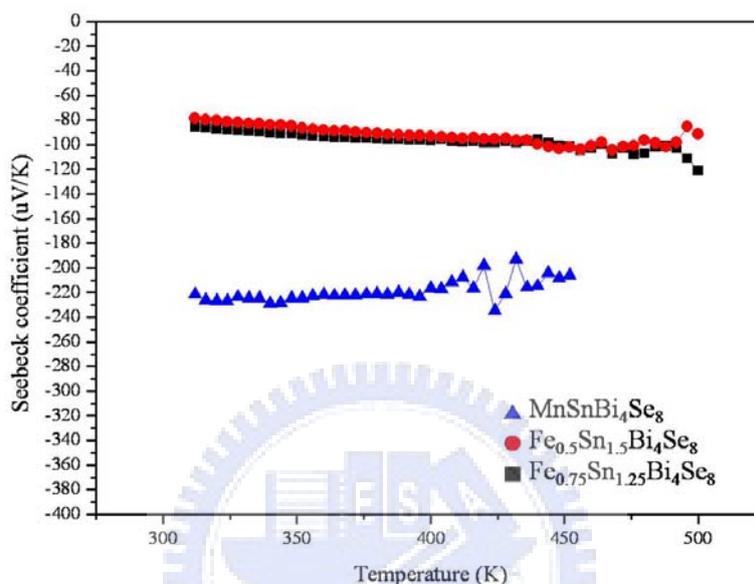


圖 3-13 Seebeck 係數對溫度之分布圖

### 3-7 磁性性質

#### 3-7-1 $\text{Mn}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$ ( $x = 1, 1.5, 2$ )

由圖 3-14 可觀察到含 Mn 的三種化合物,在溫度 (T) 範圍 2K 到 300K 的區間內,隨著溫度下降,莫耳磁化率 ( $\chi$ ) 有隨之上升的趨勢,此類型的  $\chi$ -T 分佈趨勢為標準的順磁性現象,可受到外加磁場的吸引。圖中同時展示了各化合物莫耳磁化率的倒數對溫度的變化曲線圖。

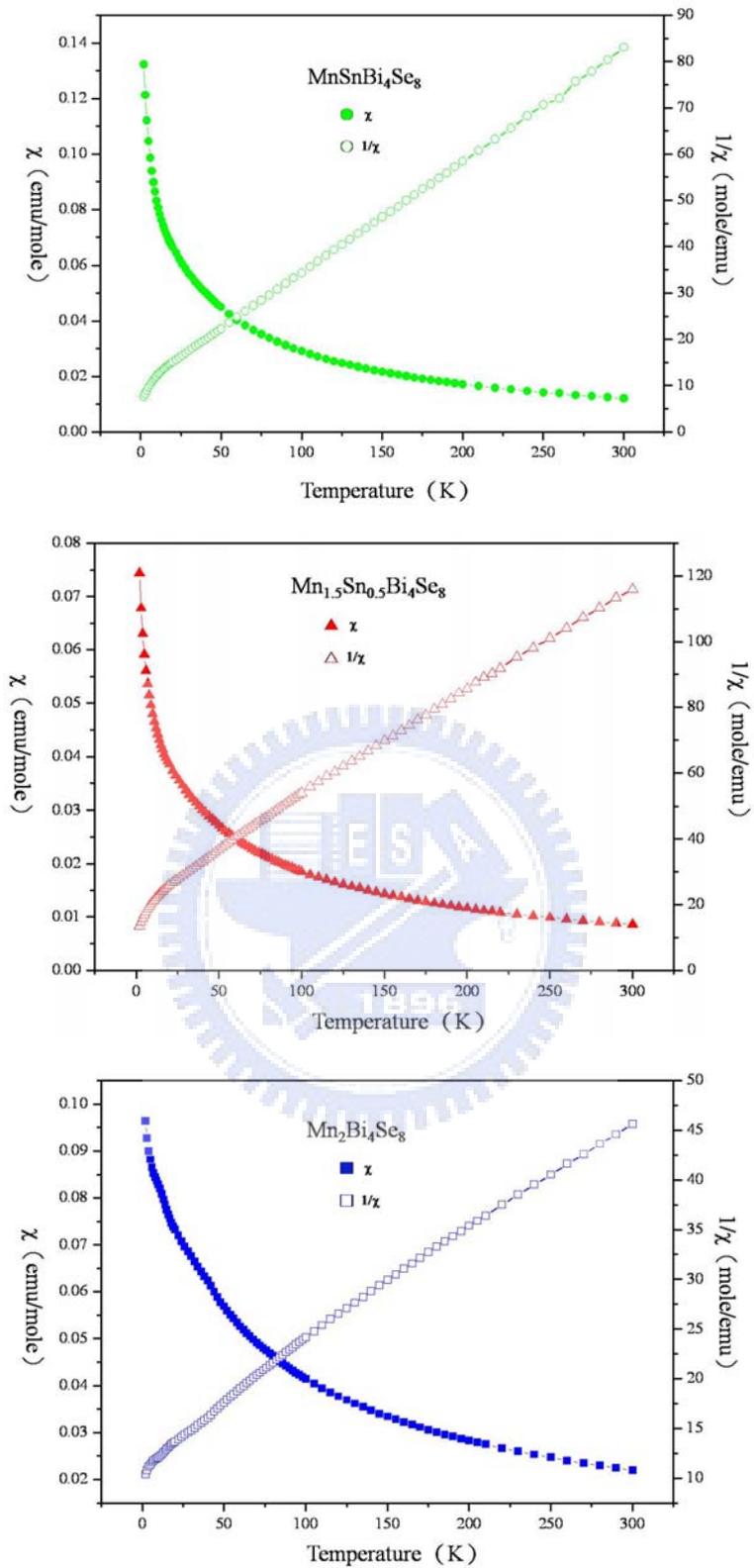


圖 3-14 化合物  $\text{Mn}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  ( $x = 1, 1.5, 2$ ) 在外加磁場 1000 高斯下，溫度範圍 2K~300K 區間內，實心標誌為莫耳磁化率對溫度變化圖，空心標誌為莫耳磁化率倒數對溫度變化圖。

三個化合物在 100K 以上的高溫區段為線性關係，回歸係數的平方( $R^2$ )皆在 0.999 以上，此範圍內遵守不用修正的 Curie-Weiss law<sup>48</sup>：

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

$\chi$  為莫耳磁化率 (emu/mole)，C 為 Curie constant (emu · K/mole)， $\theta$  為 Weiss temperature (K)。

為了更進一步去討論順磁性的關係，我們使用修正過的 Curie-Weiss law 對  $\chi$ -T 分佈圖做 curve fitting，可求得 Curie constant (C)、Weiss temperature ( $\theta$ ) 和 Temperature-independent term( $\chi_0$ )

$$\chi = \frac{C}{(T-\theta)} + \chi_0 \quad \dots(4)$$

$\chi_0$  為與溫度無關的順磁修正項，包含了庖立(Pauli)與范列克(Van Vleck)的順磁性貢獻<sup>48</sup>。當求得上述的未知參數後，以  $\chi_0$  修正實驗之莫耳磁化率( $\chi$ )，可更精確的描述一般順磁性之磁化率貢獻，再使用公式(5)<sup>49</sup> 計算 Mn 元素在這三個化合物所表現的有效磁矩 (effective moment)  $\rho_{eff}$ ，來跟理論值做比較，看實驗結果是否與理論數據貼近。

$$\rho_{eff} = 2.828\sqrt{m \times T} \quad \dots(5)$$

$\rho_{eff}$  為 effective moment ( $\mu_B$ )， $m = \chi - \chi_0$  (emu/mole)，T 為所對應的溫度 (K)。首先使用 Origin 8.0 軟體編寫出公式(4)，將 C、 $\theta$  以及  $\chi_0$  當作未知參數，將實驗所得的莫耳磁化率 ( $\chi$ ) 以及所對應的溫度 (T) 輸入做數值逼近，在每個化合物各自適合的溫度區間內找出每個未知參數的最佳值，使實驗的結果可以較為貼近理論的數值。

表 3-20 為各化合物在不同溫度區間所得的 C、 $\theta$ 、 $\chi_0$  以及有效磁矩。由表內可看出每個化合物的  $\theta$  皆為負值，代表的物理意義為反鐵磁性物質，在沒有外加磁場的情形下，考慮每個未成對電子自旋所造成的磁矩皆固定在各自的位置上，只能隨機改變方向而不能隨意移動，當內部磁矩皆為反平行排列時即為反鐵磁性質。

Mn 的電子組態為 [ Ar ] 4s<sup>2</sup>3d<sup>5</sup>，d 軌域上有五個 d 電子，以五個皆為孤對電子的狀態去計算 Mn<sup>2+</sup> 理論磁矩為 5.92μB，比較實驗上所得各化合物的理論磁矩皆有所差距，通常具有反鐵磁性質的化合物，實際有效磁矩會比理論磁矩來的較小，這是由於磁矩反平行排列會抵消掉有效磁矩的數值，但對 x = 2 的比例而言有效磁距卻比理論磁矩較大，推測可能是雜相的影響所致。即使各個化合物的有效磁矩皆與理論磁矩有所差異，但仍可判斷 Mn<sup>2+</sup> 的電子結構在此系統內屬於高自旋 (high spin) 的狀態。

表 3-20 為 Mn<sub>x</sub>Sn<sub>2-x</sub>Bi<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> (x = 1, 1.5, 2) 的 C、θ、χ<sub>0</sub> 及 ρ<sub>eff</sub> 值

x	1	1.5	2
Temperature range (K)	20~300	100~300	30~300
C (emu · K/mole)	4.14(2)	3.06(5)	5.63(5)
θ (K)	-42.4(2)	-67(2)	-62.0(7)
χ <sub>0</sub> (emu/mole)	0.00005(7)	0.0003(1)	0.0067(2)
ρ <sub>eff</sub> at 300K (μB)	5.36	4.47	6.04

### 3-7-2 Fe<sub>x</sub>Sn<sub>2-x</sub>Bi<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> (x = 0.5, 0.75)

圖 3-15 為 Fe<sub>x</sub>Sn<sub>2-x</sub>Bi<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> (x = 0.5, 0.75) 在外加磁場 1000 高斯下，2K~300K 範圍內，莫耳磁化率以及莫耳磁化率的倒數分別對溫度的曲線變化圖。由圖中可觀察到，Fe<sub>0.5</sub>Sn<sub>1.5</sub>Bi<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> 的莫耳磁化率分佈就如同上述含 Mn 的化合物一樣，隨著溫度的下降，莫耳磁化率跟著上升，為一般順磁性的表現。與含 Mn 化合物的分析一樣，將莫耳磁化率及所對應的溫度輸入軟體內做數值逼近，在溫度範圍 30K~300K

內， $R^2=0.9991$  的逼近水準下，求得  $C = 2.96(8)\text{emu} \cdot \text{K/mole}$ 、 $\theta = -49(2)\text{K}$  和  $\chi_0 = 0.0008(3)\text{emu/mole}$ 。將所得  $\chi_0$  代入公式 (5) 計算，在  $300\text{K}$  的溫度下，得到  $\rho_{\text{eff}} = 4.37\ \mu\text{B}$ 。 $\text{Fe}^{2+}$  為  $d^6$  的電子組態，以高自旋 (high spin) 的電子排列而言，會有 4 個孤對電子存在，計算其理論磁矩為  $4.90\mu\text{B}$ ，與實驗上所得的數值有些差異，但仍可判斷  $\text{Fe}^{2+}$  的電子結構在此系統內屬於高自旋 (high spin) 的狀態。

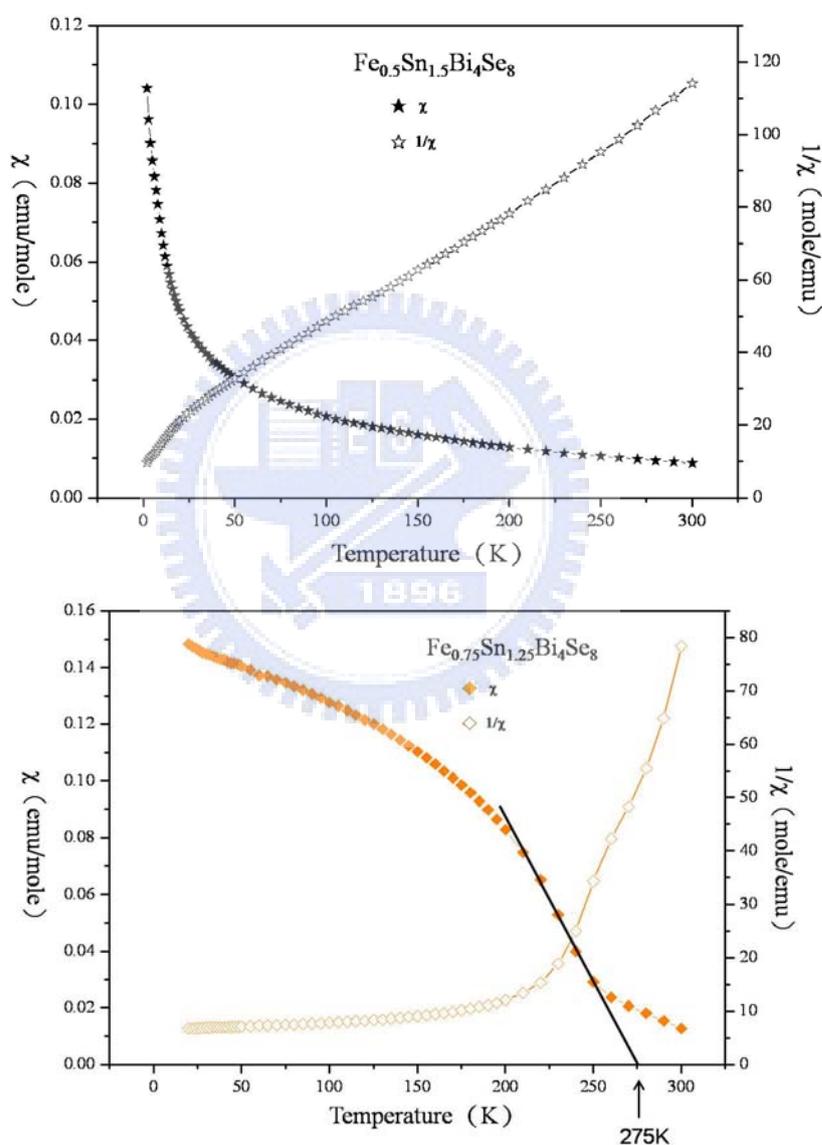


圖 3-15 化合物  $\text{Fe}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  ( $x = 0.5, 0.75$ ) 在外加磁場 1000 高斯下，溫度範圍  $2\text{K} \sim 300\text{K}$  區間內，實心標誌為莫耳磁化率對溫度變化圖，空心標誌為莫耳磁化率倒數對溫度變化圖。

化合物  $\text{Fe}_{0.75}\text{Sn}_{1.25}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  的莫耳磁化率對溫度變化圖，明顯與其它幾個化合物不同，隨著溫度上升莫耳磁化率有達到飽和的趨勢，這與一般鐵磁材料在 Curie temperature 以下的特性相似<sup>48</sup>。由莫耳磁化率倒數對溫度的變化圖可知，約在 250K 左右，整個曲線開始有了劇烈的轉折，轉變成順磁的趨勢，推測在此溫度區間內由鐵磁開始轉變為順磁的特性，使用外插法做數值逼近，所對應的溫度約為 275K，即為 Curie temperature 的轉換溫度。取高溫區段 230K~300K 的數據做數值逼近，在  $R^2=0.9957$  的逼近水準下，求得  $C = 1.6(3)\text{emu}\cdot\text{K}/\text{mole}$ 、 $\theta=201(3)\text{K}$  和  $\chi_0 = -0.003(2)\text{emu}/\text{mole}$ 。 $\theta$  為正值，代表為鐵磁的表現。300K 下  $\rho_{\text{eff}}$  為  $5.53\mu\text{B}$ ，大於理論磁矩，推測可能為磁滯的影響使實驗值較大。

### 3-8 電子結構分析

藉著能帶結構理論計算可以幫助了解固態化合物的電子結構，原子的鍵結強弱與電子傳輸情形，進而推論出可能的物理性質，再與實驗結果相互對照，彼此應證。

本文所使用的計算方法為 LMTO (the tight-binding linear muffin tin orbitals)<sup>32,33</sup>，由軟體輸入單晶結構解析所得之晶胞常數及原子位置來計算電子結構，所計算出來的結果以能階電子密度圖(densities of states)和 COHP 圖(crystal orbital Hamilton population curves)<sup>34</sup> 表示。但程式本身有所限制，輸入的原子位置必須為百分百的單一元素，不能有混合或部分填佔的模型存在，所以對於混合填佔的系統進行計算時就較為困難，必須改採以降低結構的對稱性，或加大單位晶胞的方式來爭取更多的原子位置，以其有更大的自由度來建立合理的模型，盡量貼近實際的晶體結構。由於本實驗內的化合物含有過渡金屬，可預

期這些化合物可能具有磁性的表現，再經由 spin polarization 的計算，可比較 non-magnetic 與 magnetic 計算的差異，探討化合物是否因過渡金屬元素的參與而有所變化。

兩種化合物皆選取  $x=1.5$  的比例進行理論模擬計算，比較不同的原子排列方式，選擇最穩定的模型，與實際單晶排列方式比較是否貼近。一開始由晶體數據得到的空間群為  $C2/m$ ，分別各有四個陽離子及陰離子的獨立位置，四個陽離子位置的多重度分別是：M1 和 M2 為 4，M3 和 M4 為 2，經由之前單晶結構解析的結果，M1 及 M2 的位置大多由 Bi 填佔，混合約 15% 上下的 Sn 填佔，M3 則由 Bi/Sn 或 Bi/(Mn、Fe) 隨  $x$  的比例不同而有不同的填佔比例，M4 則以過渡金屬填佔為主。

對於要完全模擬單晶數據的計算，陽離子的位置是顯然不足的，以  $Mn_{1.5}Sn_{0.5}Bi_4Se_8$  的化學式為例，化學式內 Sn 的莫耳比例為 0.5，單晶解析上顯示 Sn 必須填在 M1 及 M2 的位置上，才比較符合單晶數據的結果，若以原始的空間群進行填佔，無論 M1 或 M2 位置單獨填佔，皆無法與 Sn 的在化學式內的比例達到一致，若只將對稱性降成  $P2$  的空間群，則會增加成兩倍的原子位置，原本 M1 及 M2 位置各分成兩個獨立位置，多重度皆為 2，填入 Sn 的原子時，依然無法符合化學式內的比例，所以我們選擇將對稱性降成最低的空間群  $P1$  來得到更為貼近單晶數據的模型。

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。由單晶數據可知，無論各種比例內 Mn (Fe) 的含量多少，M4 的位置毫無疑問的必須以過渡金屬填佔為第一考量，其它的陽離子位置 (M1-M3) 由於有混合填佔的存在，各有三種較為貼近單晶數據的填佔模型。表 3-21 為各比例化合物理論計算所使用的模型。當計算的 first

Brillouin zone 的 k-points<sup>50</sup> 值達到 832 點後，比較各模型的總能量。

表 3-21  $\text{TM}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  (TM = Mn, Fe) 之理論計算模型

formula	$\text{Mn}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Bi}_4\text{Se}_8$			$\text{Fe}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Bi}_4\text{Se}_8$		
model	1	2	3	1	2	3
M1a	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi
M1b	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi
M1c	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi
M1d	Bi	Sn	<b>Mn</b>	Bi	Sn	<b>Fe</b>
M2a	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi
M2b	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi
M2c	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi
M2d	Sn	Bi	Sn	Sn	Bi	Sn
M3a	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi
M3b	<b>Mn</b>	<b>Mn</b>	Bi	<b>Fe</b>	<b>Fe</b>	Bi
M4a	<b>Mn</b>	<b>Mn</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Fe</b>	<b>Fe</b>
M4b	<b>Mn</b>	<b>Mn</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Fe</b>	<b>Fe</b>

對  $\text{Mn}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  及  $\text{Fe}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  兩個化合物而言，模型 1 及 2 的總能量較為相近，皆比模型 3 穩定（見圖 3-16），模型 1 及 2 與模型 3 最大的差距在於過渡金屬填佔的位置，除了 M4 的位置之外，剩下的一個過渡金屬位置，模型 1 及 2 填入的位置在 M3 上，比模型 3 填入 M1 的位置穩定，表示 M3 的位置比起 M1 較適合過渡金屬填佔，對比單晶數據的解析過程，在  $x=1.5$  的比例下，M3 位置由 Bi 及過渡金屬混合填佔屬於較合理的模型。接著比較模型 1 與模型 2 的能量差距， $\text{Fe}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  內明顯可看出模型 1 的能量較為穩定，在  $\text{Mn}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  相距不大，但仍可看出模型 1 相對上較為穩定，表示 M2 位置是否填入 Sn 對整體能量的影響較大，也說明了由於 Inert pair effect<sup>38</sup> 的影響，M2 為五配位的環境，較為適合 Sn 的填佔。

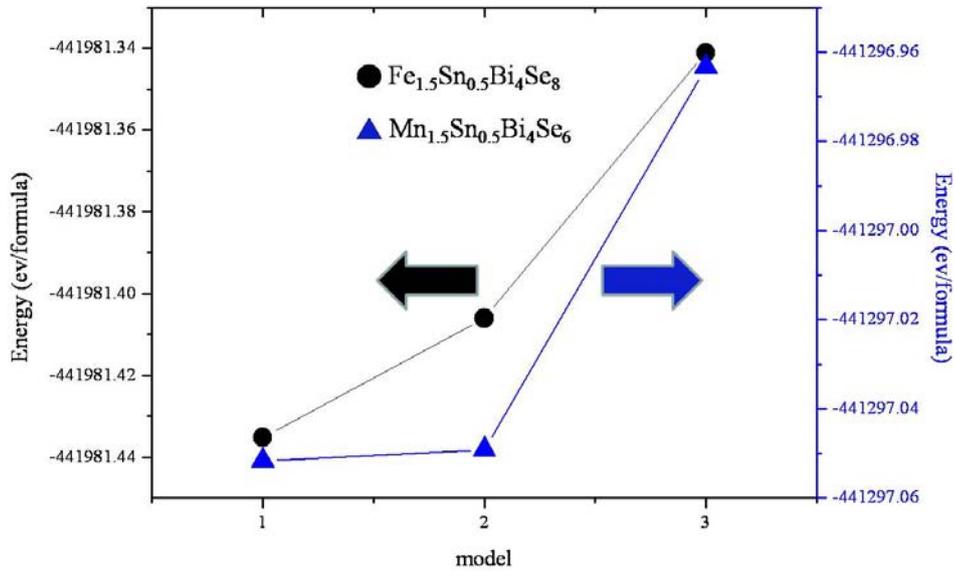


圖 3-16 各個理論計算模型對總能量的分佈圖

以  $\text{Mn}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  的 1 號模型為例，圖 3-17 a 為其能階電子密度圖，能量範圍選擇 -5eV 到 2eV，黑色圖譜為 total DOS，紅色圖譜為 Mn 的 d 軌域 DOS 圖，由圖可清楚看出，Mn 的 d 軌域能階在 -5eV 到 2eV 區間皆有分佈，但相對於  $E_F$  上下的能階而言，絕大多數是由 Mn 的 d 軌域所貢獻，形成狹長又窄的 DOS 形狀，能階密度不等於零，代表的物理意義為導體行為，但由之前導電度的測量得知，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。

圖 3-17 b 為化合物  $\text{Mn}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  內 Mn-Se 的 COHP，可看出在費米能階附近，Mn 的 d 電子為反鍵結的狀態，由於 Mn 的 d 軌域只有 5 個電子存在，會產生電子未成對的情形，代表的物理意義為可能有磁性的表現，我們可以通過電子自旋極化 (spin polarizations)<sup>51</sup> 計算，模擬由於電子自旋方向不同而具有不同能量的情形，讓擠在相同能階上但自旋方向不同的電子，因為自旋極化而使能態密度可以分開

成高低兩個能階。對兩種含 Mn 及含 Fe 的化合物，分別選取  $x = 0, 1, 2$  三種比例進行計算，探討有無自旋極化計算對於不同過渡金屬比例的的影響。

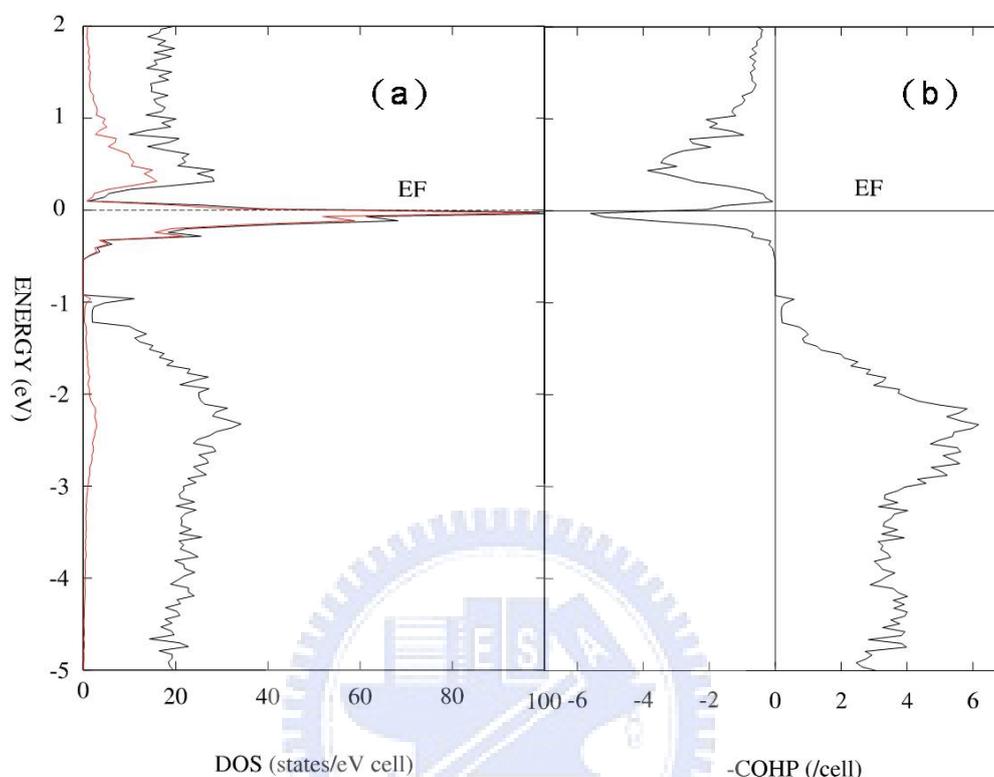


圖 3-17 (a)  $\text{Mn}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  的 DOS 分布圖，黑色線是 total DOS 和紅色線是 Mn 之 d 軌域的 partial DOS。(b) Mn-Se 的 COHP 分布圖

進行自旋極化的理論計算之前，我們先觀察過渡金屬的原子位置上，每個原子與原子之間相距的距離，沿著  $c$  軸，每個厚薄不同的層數之間，M3 及 M4 相距的最短距離將近  $8\text{\AA}$ ，再沿著  $a$  軸方向觀察 M3 與 M3 之間以及 M4 與 M4 之間相距最短的距離也約為  $7\text{\AA}$ ，相距距離皆太遠，導致原子與原子之間的作用力較弱，唯有沿著  $b$  軸方向的原子距離較為相近（約  $4\text{\AA}$ ），但在進行計算時，在不更動原始晶胞大小下，無論如何改變對稱性，皆無法讓沿  $b$  軸方向的原子分成兩個獨立的位置，來模擬不同的電子自旋方向。所以我們沿著  $b$  軸方向加大單位晶胞，使其成為原先的兩倍，並將對稱性降為  $P2$  以貼近實際

晶體模型，表 3-22 為自旋理論計算的模型。

表 3-22  $Mn_xSn_{2-x}Bi_4Se_8$  及  $Fe_xSn_{2-x}Bi_4Se_8$  ( $x = 0, 1, 2$ ) 之理論計算模型

formula	$Sn_2Bi_4Se_8$	$MnSnBi_4Se_8$	$Mn_2Bi_4Se_8$	$FeSnBi_4Se_8$	$Fe_2Bi_4Se_8$
M1a	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi
M1b	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi
M1c	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi
M1d	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi
M2a	Sn	Sn	Bi	Sn	Bi
M2b	Sn	Sn	Bi	Sn	Bi
M2c	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi
M2d	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi
M3a	Bi	Bi	<b>Mn</b>	Bi	<b>Fe</b>
M3b	Bi	Bi	<b>Mn</b>	Bi	<b>Fe</b>
M3c	Bi	Bi	<b>Mn</b>	Bi	<b>Fe</b>
M3d	Bi	Bi	<b>Mn</b>	Bi	<b>Fe</b>
M4a	Sn	<b>Mn</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Fe</b>
M3b	Sn	<b>Mn</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Fe</b>
M4c	Sn	<b>Mn</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Fe</b>
M4d	Sn	<b>Mn</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Fe</b>

由於電子具有兩種不同的自旋方向，因而產生兩種不同的自旋極化計算模型（反鐵磁及鐵磁），圖 3-18 為  $TM_2Bi_4Se_8$  ( $TM = Mn, Fe$ ) 不同的磁矩排列方式，圖 3-18a 為磁矩皆有序反平行排列的反鐵磁模型，圖 3-18b 則將磁矩皆排列成相同方向且互相平行的鐵磁模型。化合物  $TM_2Bi_4Se_8$  ( $TM = Mn, Fe$ ) 與  $TMSnBi_4Se_8$  ( $TM = Mn, Fe$ ) 的計算模型比較，差別的地方在於 M3 位置的原子填佔， $x=1$  的比例內 M3 位置由 Bi 所填佔，因而不需考慮磁矩的排列方向，所以  $TMSnBi_4Se_8$  ( $TM = Mn, Fe$ ) 的自旋極化計算只有在 M4 的位置進行不同的磁矩排列。在計算的 first Brillouin zone 的 k-points<sup>50</sup> 值達到 520 點的條件下，比較非自旋極化的計算以及不同磁矩排列的方式對總能量以及電子結構的影響。

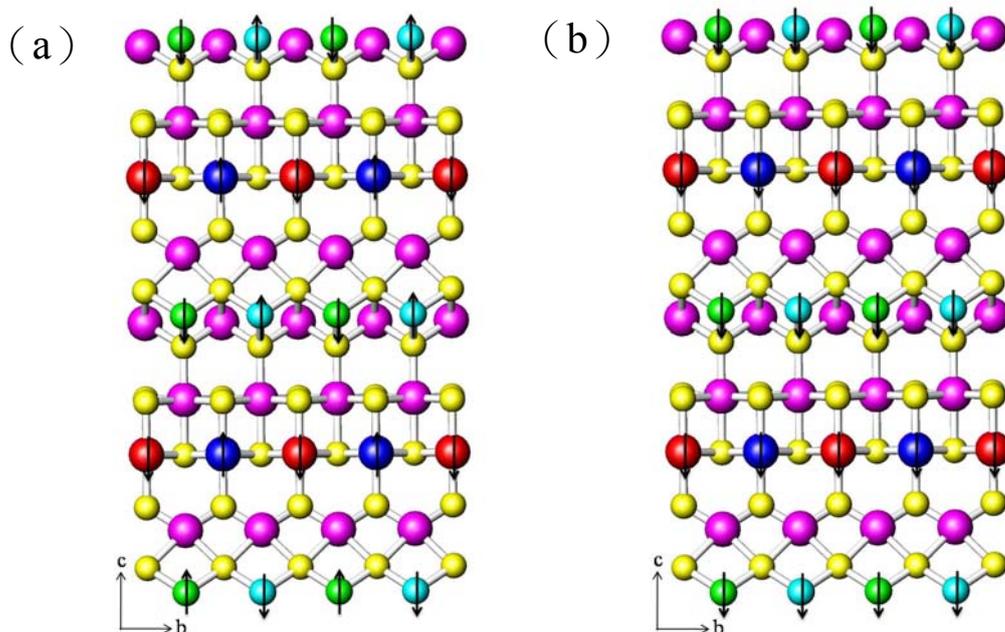


圖 3-18  $\text{TM}_2\text{Bi}_4\text{Se}_8$  (TM = Mn, Fe) 沿著 a 軸投影，理論計算之磁性結構 (a) 反鐵磁模型 (b) 鐵磁模型，箭頭為磁矩方向，藍色及紅色球為 M3 位置，綠色及青藍色球為 M4 位置，兩個位置皆填佔 Mn 或 Fe 元素，粉紅色為 Bi 元素，黃色球為 Se。

先就化合物  $\text{Mn}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Bi}_4\text{Se}_8$  ( $x=0, 1, 2$ ) 進行討論。由於  $x=0$  的比例內並沒有過渡金屬的存在，不需進行自旋極化計算，其於兩種比例的總能量皆比沒有經過自旋極化計算的模型穩定， $x=2$  的比例能量降低約 1.3 eV/formula， $x=1$  的比例則約為 0.58 eV/formula，但不同的自旋極化模型（反鐵磁及鐵磁）總能量卻相差無幾，由理論計算的模擬無法區別何種磁性模型才符合含 Mn 化合物的磁性性質。但從磁性測量的結果可以得知，含 Mn 的化合物皆為反鐵磁的行為，因此以下 DOS 及 COHP 的圖譜皆由反鐵磁模型計算而得。觀察 DOS 及 COHP 圖的分佈（圖 3-19），明顯與非自旋極化的計算有所差別，特別是在費米能階附近的影響更大，從 COHP 圖上可看出原先在費米能階附近的鍵結情形，由反鍵結轉變成為接近最佳鍵結的狀態，經由自旋極化計算後，原先集中在費米能階上的態密度（由 Mn 的 d 軌域提供），經由電子自旋極化而分開在費米能階上下，形成能隙，表現出半導體的行為。

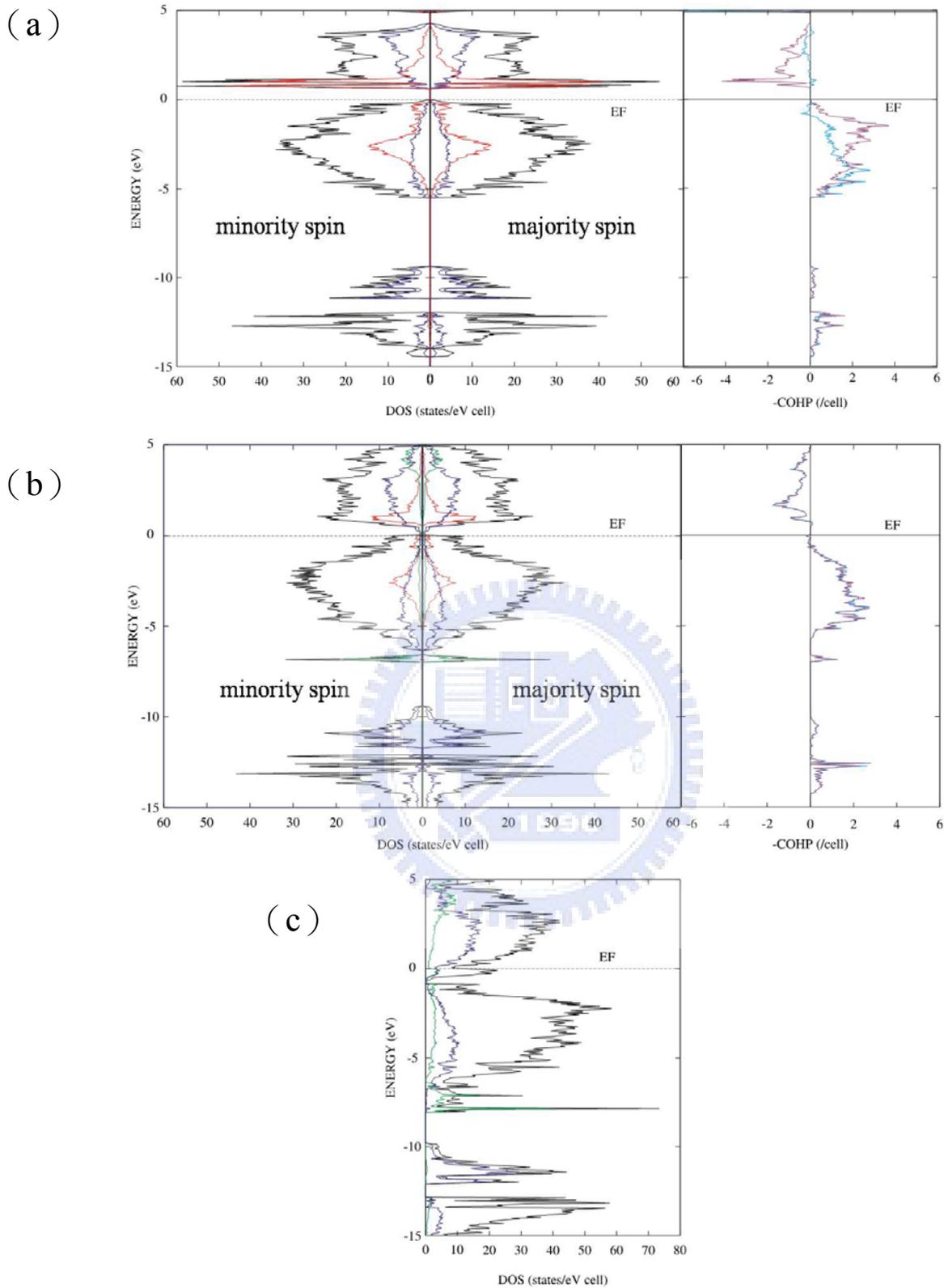


圖 3-19 (a)  $Mn_2Bi_4Se_8$  與 (b)  $MnSnBi_4Se_8$  之 TDOS、PDOS 和 Mn-Se 之 COHP 圖。(c)  $Sn_2Bi_4Se_8$  的 TDOS 圖。黑色為 total DOS，深藍色為 Bi，綠色為 Sn，紅色為 Mn，青藍色為 majority spin，紫色為 minority spin。

接著對含Fe的化合物進行討論，經過自旋極化計算後， $\text{Fe}_2\text{Bi}_4\text{Se}_8$  能量下降約 $0.5\text{eV}/\text{formula}$ ， $\text{FeSnBi}_4\text{Se}_8$ 則是降低約 $0.25\text{eV}/\text{formula}$ ，皆比非自旋極化的計算來的穩定。對於不同磁性模型的計算結果則如同含Mn化合物一樣，總能量相差無幾，所以無法由計算的結果得知何種磁性模型符合含Fe化合物的磁性性質。由磁化率的測量，得知含Fe量較多的化合物呈現鐵磁性的行為，因此以下DOS及COHP的圖譜皆由鐵磁模型計算而得。

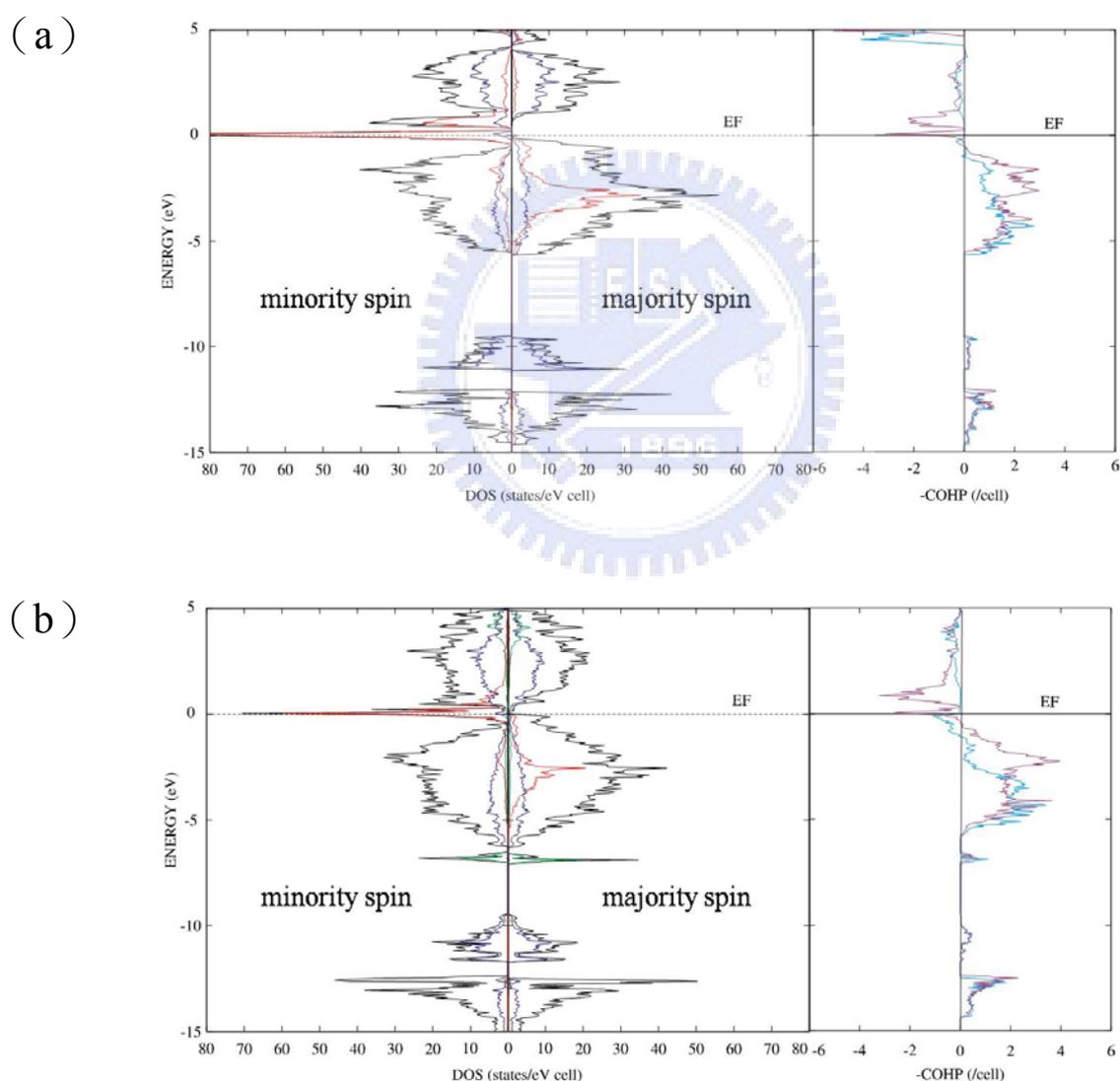


圖 3-20 (a)  $\text{Fe}_2\text{Bi}_4\text{Se}_8$  與 (b)  $\text{FeSnBi}_4\text{Se}_8$  之 TDOS、PDOS 和 Fe-Se 之 COHP 圖。

黑色為 total DOS，深藍色為 Bi，綠色為 Sn，紅色為 Fe，青藍色為 majority spin，紫色為 minority spin。

從COHP圖可看出(圖3-20)，Fe-Se在費米能階上最高填滿的電子是填於反鍵結的能階，但鍵結的程度較弱，接近未鍵結的狀態，這種結果表示Fe-Se在費米能階附近的作用力較差，電子像是抑制不動在Fe原子的中心。進一步觀察DOS圖(圖3-20)majority spin與minority spin同樣因為電子自旋極化計算而有所不同，但在費米能階上仍有很尖銳且狹窄的態密度，為Fe的d軌域所提供，電子偏向定域化的形態，導致電子的傳導不易，雖然沒有分開的能距，仍呈現半導體的行為<sup>52</sup>。

### 3-9 綜合討論

#### 3-9-1 相寬與晶體結構之關係

從前述晶體的解析與結構描述，我們可以得知最大的不同點在M3位置的填佔方式。對每個化合物而言，M4位置無疑是以過渡金屬填佔為第一考量，從陽離子電子密度的數值(表3-3)與價電分析的結果(表3-4)都可清楚得知，也與已知文獻<sup>23,42</sup>內等結構的化合物填佔模式相同。接著討論M1及M2位置的填佔模式，首先觀察電子密度的大小(表3-3)，對每個晶體而言相差並不大，價電分析也表示出這兩個位置較為適合由Bi及Sn原子填佔，從配位環境討論，M1為扭曲的八面體，鍵長範圍較廣，距離從2.82Å到3.10Å皆有分佈。M2則為五配位四角錐體的環境，以上兩種配位情形常見於主族重元素內層 $ns^2$ 孤立電子對造成的Inert pair effect<sup>38</sup>之結果，使得主族重元素的鍵結情形可以有很大的變形，所以此兩個位置在每個晶體的解析過程中皆以Bi/Se進行混合填佔。

對於M3位置的填佔方式則有不同，從表3-3可以得知每個晶體之間的電子密度變化很大，價電分析上也沒有完全偏向任一原子的價

數，在晶體的解析過程中，以價電平衡的模型為考量基礎，參考 Cell Refinement 的結果，發現到當過渡金屬的比例下降，Sn 的含量增加時，在 M3 位置有較大的影響，對這兩種系列化合物而言，M3 位置可容許 Bi、Sn、Mn 或 Fe 原子的填佔，至於最大的填佔比例則需更多的單晶數據才可進一步的得知。

### 3-9-2 過渡金屬及相寬對物理性質的影響

首先探討不同Mn含量的化合物 ( $x = 1, 1.5, 2$ ) 對導電度的影響。從導電度量測的章節我們可以得知，每個化合物所展現的都是半導體行為，隨著溫度上升導電度會隨著上升，比較每個比例之間的差異，當Mn含量下降，Sn含量增加時，導電度也隨著變好，從 Arrhenius equation 所推算出的能隙大小，也有隨著Mn含量下降而能隙變窄的趨勢，對比UV-VIS漫反射吸收光譜的測量結果（圖3-10），雖然無法得到確切的能隙大小，但從圖譜的趨勢可以判別Mn含量較多的化合物能隙相對上也較大，推測原因可能為Sn的原子半徑較Mn來的大，與周圍原子的作用力也相對較強，所以當Mn含量下降，Sn含量上升時，導電度相對較佳。

對於含Fe的化合物 ( $x = 0.5, 0.75$ ) 導電度的討論，從圖3-12a可清楚的看出來，高溫區段的導電度皆在相同的數量級內，但仔細去觀察（圖3-12b）則可發現Fe含量較多的化合物導電度相對會稍微好一些，兩者在低溫段的曲線則有較大的區別，將電導係數取自然對數對溫度倒數做圖，由Arrhenius equation 推算能隙大小， $x = 0.5$ 比例的化合物（0.14eV）大於 $x = 0.75$ 比例的化合物（0.09eV）。可初步說明Fe含量較多的化合物，相對上導電度會較佳，可能原因由理論計算的結果推測，在費米能階附近Fe含量較多的化合物，有較大的軌域貢獻，

造成Fe含量越多，導電度越佳的行為。但由於儀器的限制，UV-VIS漫反射吸收光譜無法測到更小的波長區段，在圖上也無法看出圖譜轉折的趨勢，對於確切的能隙數值以及兩化合物能隙大小的判別則需要更多的數據才能證明。

在磁化率的測量方面，含Mn的化合物以及 $\text{Fe}_{0.5}\text{Sn}_{1.5}\text{Bi}_4\text{Se}_8$ 在實驗的溫度區段內表現相同的磁性性質，根據軟體所求出來的 $\theta$ 為負值可以說明在絕對零度的溫度下，這四個化合物皆為反鐵磁性物質，由圖3-14及圖3-15可看出，約在20K以下的溫度，莫耳磁化率倒數對溫度的變化已遠離直線區域，但觀察莫耳磁化率的變化，卻沒有隨著溫度下降而莫耳磁化率下降的反鐵磁性質存在，依然表現出順磁的特性。由於反鐵磁的產生是磁矩與磁矩之間有序排列的偶合作用而形成<sup>53</sup>，根據晶體數據可以發現在含有過渡金屬的原子位置上，過渡金屬填佔的位置與數量並不相等，這樣的結果會導致磁矩的有序排列及分佈無法達到一致性，讓反鐵磁的特性侷限在某些範圍內，巨觀而言，仍是以順磁的表現為主。

化合物 $\text{Fe}_{0.75}\text{Sn}_{1.25}\text{Bi}_4\text{Se}_8$ 在實驗的溫度區段內展現不同於其餘四個化合物的磁性性質，隨著溫度下降磁化率有趨近於飽和的鐵磁性性質，由軟體所求出來的 $\theta$ 為正值也可以說明在絕對零度的溫度下，此化合物為鐵磁性物質。推測可能是過渡金屬含量的增加使得Fe原子之間的作用力增強，使磁矩較有機會平行排列成有序的狀態。

計算各個化合物的磁矩大小，雖然數值上都有偏離由孤對電子所計算出的理論值，但仍可判斷過渡金屬在各自的系統內皆屬於高自旋（high spin）的狀態。

### 3-9-3 過渡金屬及相寬與電子結構的關係

我們選擇兩個極端的比例及中間值 ( $x = 0, 1, 2$ ) 來討論不同含量的過渡金屬對電子態密度的影響。從晶體結構上觀察，過渡金屬與過渡金屬之間的距離在沿著  $b$  軸的方向約為  $4\text{\AA}$ ，為原子間最短的距離。為了模擬不同電子自旋方向所造成的磁矩，我們將單位晶胞沿著  $b$  軸方向加大一倍，並將對稱性降成  $P2$  以獲得合理的填佔模型。

除了  $x = 0$  的比例不需進行自旋極化計算後，其餘比例化合物的總能量皆比沒有經過自旋極化計算來的穩定。先比較含 Mn 化合物之間的差異，觀察圖 3-19，在費米能階附近比較每個比例化合物的能距大小，發覺隨著 Sn 元素的增加，能隙有隨著變小的趨勢，表示 Sn 元素在費米能階附近軌域有主要的貢獻，這與導電度與 UV-VIS 漫反射吸收光譜的測量相符，Sn 含量較多的化合物相對上導電性較佳。接著對含 Fe 的化合物進行討論，經過自旋極化計算後，在費米能階附近並沒有預期的能隙產生，但在費米能階上仍有很尖銳且狹窄的態密度

，為 Fe 的  $d$  軌域所提供，電子偏向定域化的形態，導致電子的傳導不易，雖然沒有分開的能距，仍呈現半導體的行為。這也與導電度的測量結果一致，有隨著溫度上升，導電度隨之上升的半導體特性。

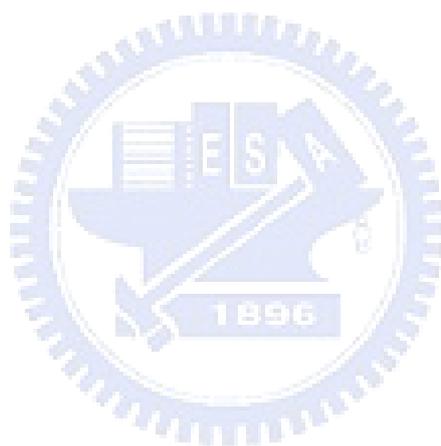
## 第四章 結論

本論文成功以固態燒結法合成出兩種皆具有礦物 Grumiplucite 結構之新四元硒化合物系統， $Mn_xSn_{2-x}Bi_4Se_8$  以及  $Fe_xSn_{2-x}Bi_4Se_8$ ，兩系列的化合物皆具有相寬的存在，由粉末 X-ray 繞射的結果推斷，含 Mn 化合物在  $x = 0.25 \sim 2$  的區間，Fe 化合物在  $x = 0.25 \sim 1.75$  的區間內有目標產物的生成，由 Cell Refinement 的分析得知隨著  $x$  的比例下降，單位晶胞體積會隨著上升，但實際的相寬範圍仍需要更多的單晶數據才能判定。各別可得到純相的區間也不同，含 Mn 化合物的純化區間在於  $x = 1 \sim 2$ ，含 Fe 化合物的範圍則較窄，為  $x = 0.5 \sim 0.75$ 。由兩層 NaCl-like 平行  $c$  軸延伸但不同厚度的平板交替堆疊而成，屬於 L (3,1) 的結構。

取  $Mn_xSn_{2-x}Bi_4Se_8$  ( $x = 1, 1.5, 2$ ) 及  $Fe_xSn_{2-x}Bi_4Se_8$  ( $x = 0.5, 0.75$ ) 的純相樣品進行物性量測。UV-VIS 漫反射吸收光譜得知這些化合物能距小於  $0.69\text{eV}$ 。電導係數量測結果， $Mn_xSn_{2-x}Bi_4Se_8$  ( $x = 1.5, 2$ ) 為電阻較大的半導體，室溫電阻率在十幾  $\text{Ohm} \cdot \text{m}$  上下。其餘三個化合物  $MnSnBi_4Se_8$  及  $Fe_xSn_{2-x}Bi_4Se_8$  ( $x = 0.5, 0.75$ ) 電阻率就相對小了二到三個級數。含 Mn 化合物的導電度隨著 Mn 比例的下降，Sn 含量的增加而變好。含 Fe 化合物則是以 Fe 含量較多的比例導電性較佳。 $MnSnBi_4Se_8$  及  $Fe_xSn_{2-x}Bi_4Se_8$  ( $x = 0.5, 0.75$ ) 可量測 Seebeck 係數，皆為 n-type 的半導體，從室溫到高溫  $500\text{K}$  的測量範圍內數值變化並不大， $Fe_xSn_{2-x}Bi_4Se_8$  ( $x = 0.5, 0.75$ ) 約在  $-100\mu\text{V/K}$ ， $MnSnBi_4Se_8$  的數值較佳，約為  $-200\mu\text{V/K}$ 。磁性量測除  $Fe_{0.75}Sn_{1.25}Bi_4Se_8$  為鐵磁性外，其餘皆為反鐵磁性。每個過渡金屬在各自的系統內皆是屬於高自旋 (high spin) 的狀態。

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

析為過渡元素(Mn 或 Fe)d 軌域所提供，推斷有自發性電子自旋極化 (spin polarizations) 的可能。沿著  $b$  軸方向，將單位晶胞加大兩倍，降低對稱性為  $P2$  進行電子自旋極化理論計算，造成不同自旋方向的能階分裂，得到能量較為穩定的結果，含 Mn 化合物能態密度就在費米能階之上分裂出來，產生能隙。含 Fe 化合物仍在費米能階上有尖銳的能態密度分佈，推斷為定域化的現象，雖然沒有能隙產生，仍為半導體現象。與電導係數量測同樣得到半導體的結果。



## 第五章 附錄

### 5-1 Mn-Ga-Sn-S 系統的新化合物合成及結構討論

初始反應以 Mn : Sn : Ga : S = 1 : 1 : 2 : 6 的莫耳比例，混合成 0.5 克的重量放入石英管套件內，抽真空到小於  $10^{-2}$  torr 的條件下，快速用火焰將石英管密封，接著將石英管置入高溫爐內，反應條件為 36 小時內緩慢升溫至  $800^{\circ}\text{C}$ ，恆溫在  $800^{\circ}\text{C}$  達 72 小時，之後以  $10^{\circ}\text{C/hr}$  的速率緩慢降溫至  $600^{\circ}\text{C}$ ，最後以自然降溫的方式降到室溫。將產物磨碎進行粉末 X-ray 繞射實驗，經過資料庫圖譜比對認為有未知相的存在，挑選單晶送至清大單晶 x-ray 繞射儀進行單晶數據資料收集，最後進行單晶解析所使用的空間群為  $P3$ ，單位晶胞數據為  $a = 16.806(2) \text{ \AA}$ ， $c = 3.7172(7) \text{ \AA}$ ， $V = 909.2(3) \text{ \AA}^3$ ， $Z = 1$ ， $R1/wR2 = 0.0971/0.2495$ 。圖 5-1 為晶體結構圖。

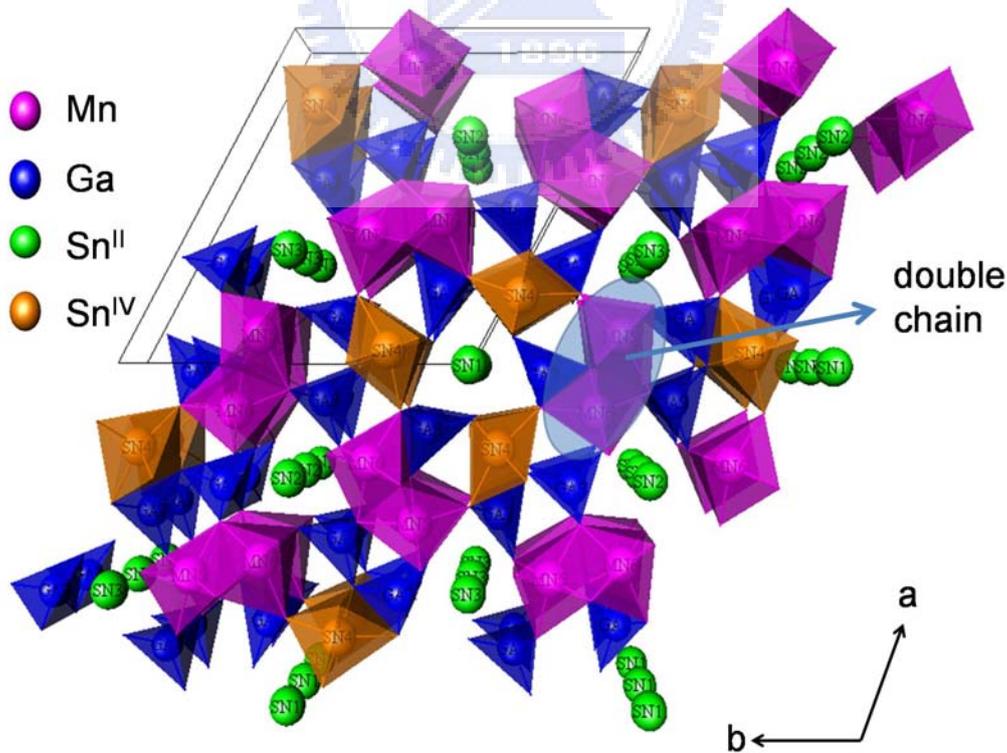


圖 5-1  $\text{Mn}_6\text{Sn}^{\text{II}}_{1.5}\text{Sn}^{\text{IV}}_{1.5}\text{Ga}_9\text{S}_{24}$  沿著  $c$  軸投影的結構圖

初步的解析結果，此結構的空間群為  $P3$ ，化學式為  $\text{Mn}_6\text{Sn}^{\text{II}}_{1.5}\text{Sn}^{\text{IV}}_{1.5}\text{Ga}_9\text{S}_{24}$ ，結晶學上有 9 個獨立的陽離子位置，其中四個為 Sn 的部分填佔 (Sn1 : 69%，Sn2 : 67%，Sn3 : 57%，Sn4 : 50%)，另外五個則為百分百的 Mn 或 Ga 填佔 (Mn5-Ga9)，結構上有三個以  $\text{Ga}^{3+}$  為配位中心的四面體，彼此間以共角的方式連結。還有三個六配位的八面體，其中一個的配位中心由  $\text{Sn}^{4+}$  填佔，另外兩個則是  $\text{Mn}^{2+}$  的位置， $\text{MnS}_6$  的八面體與周圍的  $\text{MnS}_6$  八面體互相以共邊及共面的方式連結造成 double chain 的形式，沿著  $c$  軸方向延伸， $\text{SnS}_6$  的八面體則以共邊的方式與 double chain 互相連結。最後還有三個類似三角柱體的配位環境，中心由  $\text{Sn}^{2+}$  所佔據，但由於距離太遠 (約  $3\text{\AA}$ ，文獻上所發表的  $\text{SnS}$  的鍵長<sup>54</sup> 約為  $2.6\text{\AA}$  左右)，為未鍵結的形式，處在  $\text{SnS}_6$  八面體及  $\text{GaS}_4$  四面體相互連結而成的中心上，形成 channel 的結構。

但由於經過解析之後的  $R1/wR2=0.0971/0.2495$ ，數值偏高，雖可初步確認化合物的結構，但仍無法完全肯定每個位置的填佔模式，上述只是其中一種可能的模型而已。實驗過程中有嘗試去合成此化合物的純相，調整反應溫度、時間與元素的比例，使用助熔劑、前驅物或急速降溫的方式皆無法獲得反應物的純相，表 5-1 為反應列表，大多數的產物為  $\text{MnS}$ 、 $\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{SnS}$  的二元化合物，由於沒有純相的樣品所以也沒有進行物理性質的量測。

表 5-1 Mn-Ga-Sn-S 系統的反應列表

Number	反應比例	反應條件	結果
1	MnSnGa <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	850°C 緩慢降溫	unknown、Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
2	Mn <sub>13.57</sub> Sn <sub>1.43</sub> Ga <sub>6</sub> S <sub>24</sub>	850°C 緩慢降溫	Mn <sub>2</sub> SnS <sub>4</sub> 、MnGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
3	Mn <sub>15</sub> Ga <sub>6</sub> S <sub>24</sub>	850°C 緩慢降溫	MnS
4	Mn <sub>13</sub> Sn <sub>2</sub> Ga <sub>6</sub> S <sub>24</sub>	850°C 緩慢降溫	Mn <sub>2</sub> SnS <sub>4</sub>
5	Mn <sub>11</sub> Sn <sub>4</sub> Ga <sub>6</sub> S <sub>24</sub>	850°C 緩慢降溫	MnS、MnGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
6	Mn <sub>9</sub> Sn <sub>6</sub> Ga <sub>6</sub> S <sub>24</sub>	850°C 緩慢降溫	SnS、MnS、γ-Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
7	Mn <sub>7</sub> Sn <sub>8</sub> Ga <sub>6</sub> S <sub>24</sub>	850°C 緩慢降溫	SnS、MnS、γ-Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
8	Mn <sub>5</sub> Sn <sub>10</sub> Ga <sub>6</sub> S <sub>24</sub>	850°C 緩慢降溫	SnS、MnS、γ-Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
9	Mn <sub>3</sub> Sn <sub>12</sub> Ga <sub>6</sub> S <sub>24</sub>	850°C 緩慢降溫	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 、SnS
10	MnSn <sub>14</sub> Ga <sub>6</sub> S <sub>24</sub>	850°C 緩慢降溫	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 、SnS
11	Sn <sub>15</sub> Ga <sub>6</sub> S <sub>24</sub>	850°C 緩慢降溫	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 、SnS
12	Mn <sub>13.57</sub> Sn <sub>1.43</sub> Ga <sub>6</sub> S <sub>24</sub>	750°C 緩慢降溫	Mn <sub>2</sub> SnS <sub>4</sub> 、MnGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
13	Mn <sub>15</sub> Ga <sub>6</sub> S <sub>24</sub>	750°C 緩慢降溫	MnS
14	Mn <sub>13</sub> Sn <sub>2</sub> Ga <sub>6</sub> S <sub>24</sub>	750°C 緩慢降溫	Mn <sub>2</sub> SnS <sub>4</sub>
15	Mn <sub>11</sub> Sn <sub>4</sub> Ga <sub>6</sub> S <sub>24</sub>	750°C 緩慢降溫	MnS、MnGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
16	Mn <sub>9</sub> Sn <sub>6</sub> Ga <sub>6</sub> S <sub>24</sub>	750°C 緩慢降溫	SnS、MnS、γ-Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
17	Mn <sub>7</sub> Sn <sub>8</sub> Ga <sub>6</sub> S <sub>24</sub>	750°C 緩慢降溫	SnS、MnS、γ-Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
18	Mn <sub>5</sub> Sn <sub>10</sub> Ga <sub>6</sub> S <sub>24</sub>	750°C 緩慢降溫	SnS、MnS、γ-Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
19	Mn <sub>3</sub> Sn <sub>12</sub> Ga <sub>6</sub> S <sub>24</sub>	750°C 緩慢降溫	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 、SnS
20	MnSn <sub>14</sub> Ga <sub>6</sub> S <sub>24</sub>	750°C 緩慢降溫	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 、SnS
21	Sn <sub>15</sub> Ga <sub>6</sub> S <sub>24</sub>	750°C 緩慢降溫	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 、SnS
22	Mn <sub>5.57</sub> Sn <sub>2.26</sub> Ga <sub>10.9</sub> S <sub>24</sub>	850°C 緩慢降溫	SnS、MnGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
23	Mn <sub>6</sub> Sn <sub>1.5</sub> Sn <sub>1.88</sub> Ga <sub>9</sub> S <sub>24</sub>	850°C 緩慢降溫	MnS、γ-Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 、SnS <sub>2</sub> 、unknown
24	Mn <sub>5.57</sub> Sn <sub>2.26</sub> Ga <sub>10.9</sub> S <sub>24</sub>	850°C 急速降溫	GaS、SnS <sub>2</sub> 、MnGaS <sub>4</sub>
25	Mn <sub>6</sub> Sn <sub>1.5</sub> Sn <sub>1.88</sub> Ga <sub>9</sub> S <sub>24</sub>	850°C 急速降溫	GaS、SnS <sub>2</sub> 、MnGaS <sub>4</sub>
26*	Mn <sub>5.57</sub> Sn <sub>2.26</sub> Ga <sub>10.9</sub> S <sub>24</sub>	850°C 緩慢降溫	SnS、Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 、MnS
27*	Mn <sub>6</sub> Sn <sub>1.5</sub> Sn <sub>1.88</sub> Ga <sub>9</sub> S <sub>24</sub>	850°C 緩慢降溫	SnS、Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 、MnS

\*850°C 緩慢降溫，以 BaCl<sub>2</sub>、NaCl、KCl 當作助熔劑，使用前驅物 (Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、SnS<sub>2</sub>、MnS) 合成

## 5-2 MnPb<sub>4</sub>In<sub>8</sub>Se<sub>17</sub> 的 LMTO 能帶計算

圖 5-2 為 MnPb<sub>4</sub>In<sub>8</sub>Se<sub>17</sub> 的結構圖，在 M12 及 M13 的位置皆由 Mn/In 各 50% 填佔，其餘皆為 Pb 或 In 的百分百填佔，為了要模擬不同位置填入不同原子所造成的影響，我們將對稱性降成 P1 進行計算，

原先的每個位置皆分裂成兩個不同的位置，對 M12 及 M13 的位置排列 Mn 及 In 填佔的可能性，其餘位置則依原先佔據的原子去進行填佔，產生六種計算的模型。表 5-2 為理論計算的模型。

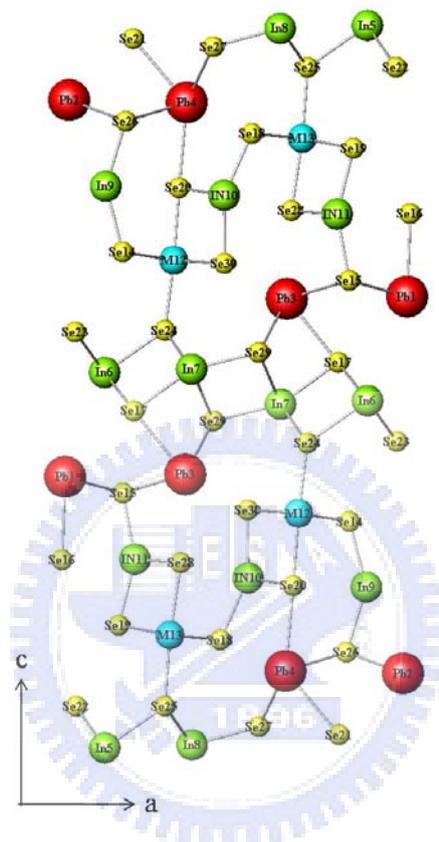


圖 5-2  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  沿著  $c$  軸投影的晶體結構圖

表 5-2  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  理論計算的模型

model	1	2	3	4	5	6
M12	In	In	Mn	In	Mn	Mn
	In	Mn	In	Mn	In	Mn
M13	Mn	In	In	Mn	Mn	In
	Mn	Mn	Mn	In	In	In

經過計算之後，在  $k\text{-point}=2$  的初步結果下，模型 1 及模型 6 的計算結果皆為發散，其餘四個模型的總能量相差並不大在 0.0005

eV/formula 的能量差距內，無法判斷何者式較適合的填佔模型。以模型 2 為例，觀察 DOS 的分佈（圖 5-3a），可明顯看到在費米能階上有很尖銳的態密度，為 Mn 的 d 軌域所提供，從 Mn-Se 的 COHP（圖 5-3b），可看出在費米能階附近，Mn 的 d 電子為反鍵結的狀態，我們可以通過電子自旋極化 (spin polarizations) 計算，模擬由於電子自旋方向不同而具有不同能量的情形，讓擠在相同能階上但自旋方向不同的電子，因為自旋極化而使態密度可以分開成高低兩個能階。

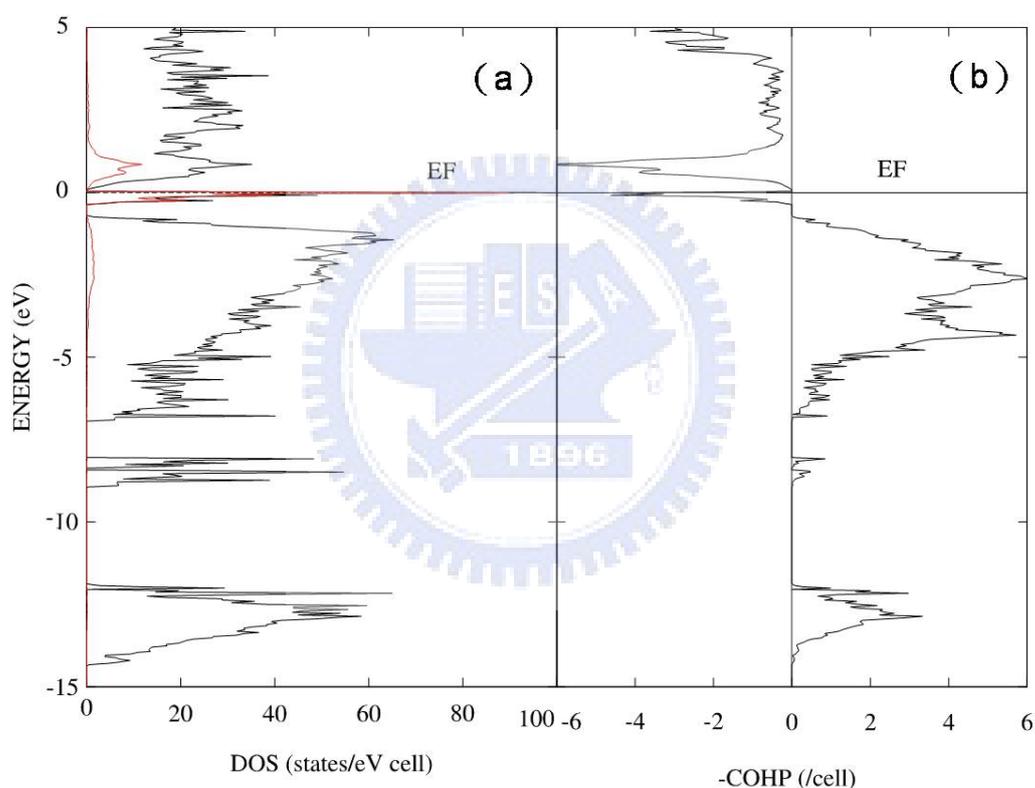


圖 5-3 (a)  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  的 DOS 分布圖，黑色線是 total DOS 和紅色線是 Mn 之 d 軌域的 partial DOS。(b) Mn-Se 的 COHP 分布圖

初步的自旋極化模型為磁矩皆平行排列的鐵磁模型，選取原先可收斂的模型 2 到模型 5 進行計算，經過自旋極化的計算之後，每個模型的總能量皆下降約  $0.25\text{eV}/\text{formula}$ ，Mn 的 d 軌域也在費米能階附近分裂開來形成能隙（圖 5-4a），從 COHP 上觀察也趨近最佳鍵結的

形態 (圖 5-4b)，但在進行計算的過程中，沒有考慮到原子與原子之間的距離在沿著  $b$  軸的方向才是最短的距離，此鄰近的原子才會有最大的作用力，而且根據磁化率的測量  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  所表現出的是反鐵磁的性質，所以更進一步的計算要沿著  $b$  軸方向加大單位晶胞，並選擇最佳的對稱性，考慮最短距離的原子間距，以反鐵磁的模型進行計算。另一個等結構的化合物  $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  也以同樣的方式但為鐵磁的模型進行計算。

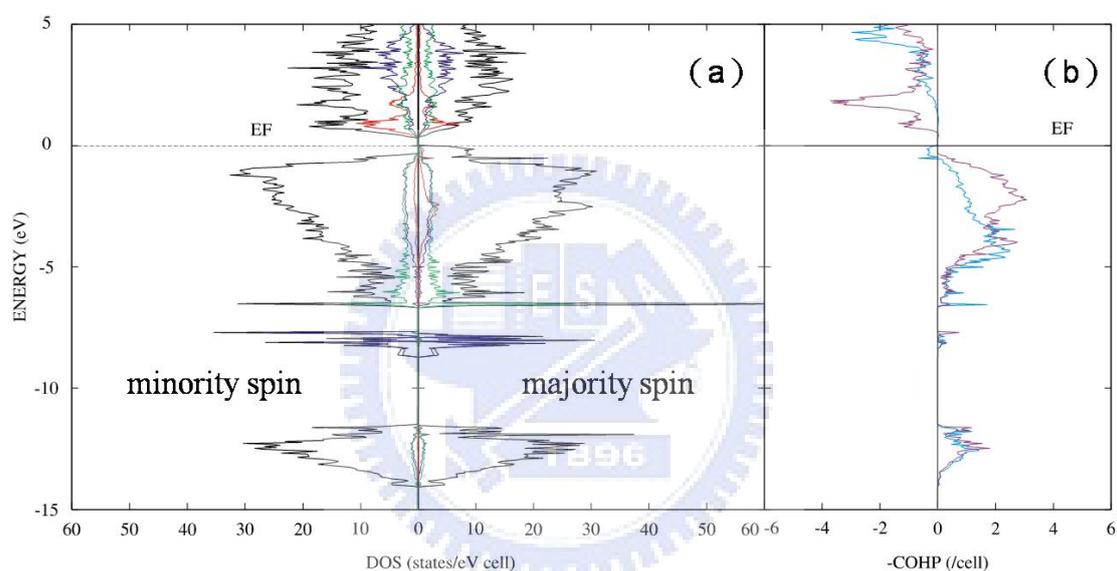


圖 5-4 (a)  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  與 (b) Mn-Se 之 COHP 圖。黑色為 total DOS，深藍色為 Pb，綠色為 In，紅色為 Mn，青藍色為 majority spin，紫色為 minority spin。

## 參考文獻：

- (1) Service, R. F. *Science* **2004**, 306, 806.
- (2) 朱旭山 *工業材料雜誌* **2003**, 93.
- (3) Seebeck, T. J. *Abhandlungen der Deutschen Akademie Wissenschaften zu Berlin* **1823**, 265.
- (4) [http://emotors.ncku.edu.tw/motor\\_learn/e\\_news/040204/whos.htm](http://emotors.ncku.edu.tw/motor_learn/e_news/040204/whos.htm).
- (5) Pollock, D. D. *Ameriacan Society for Testing and materials* **1985**, 852.
- (6) Carier, P. S. Joint Stock company, **1999**.
- (7) Gerald Mahan, B. S. ; Sharp J. *Physics Today* **1997**, 42.
- (8) Wood, C. *Rep. Prog. Phys.* **1988**, 51, 459.
- (9) *Thermoelectricity: Science and Engineering*, I., New York, **1961**.
- (10) Rowe, D. M. *CRC Handbook of Thermoelectrics*; Boca Raton, FL :CRC Press,**1995**.
- (11) Kawamoto, H. *Science & Technology Trends* **2009**, 54.
- (12) Wood, C. *Energy Convers. Manage.* **1984**, 24.
- (13) Lin, Y. M.; Dresselhaus, M. S. *Phys. Rev. B* **2003**, 68, 14.
- (14) Koga, T.; Dresselhaus, M. S. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 73, 2950.
- (15) Sales, B. C.; Madrus, D.; Williams, R. K. *Science* **1996**, 272, 1325.
- (16) Lambertson, G. A.; Bhattacharya, J. S. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 598.
- (17) Venkatasubramanian, R.; Siivola, E.; Colpitts, T.; O'Qinn, B. *Nature* **2001**, 413, 597.
- (18) Harman, T. C.; Taylor, P. J.; Walsh, M. P.; LaForge, B. E. *Science* **2002**, 297,2229.
- (19) Hsu, K. F.; Loo, S.; Kanatzidis, M. G. *Science* **2004**, 303, 818.
- (20) Poudel, B.; Hao, Q.; Ren, Z. *Science* **2008**, 320, 634.
- (21) Chung, D. Y.; Hogan, T.; Brazis, P. *Science* **2000**, 287, 1024.
- (22) Matsushita, Y.; Ueda, Y. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7830.
- (23) Ohmasa, M.; Nowacki, W. *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* **1973**, 137, 422.
- (24) Mrotzek, A.; Kanatzidis, M. G. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7200.
- (25) Mrotzek, A.; Iordanidis, L.; Kanatzidis, M. G. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6204.
- (26) Wang, Y. C.; DiSalvo, F. J. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1011.
- (27) Hsu, K. F.; Chung, D. Y.; Kanatzidis, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2410.
- (28) Johnston, D. C.; Adrian, H. *J. Phys. Chem. Solids* **1977**, 38, 355.
- (29) SAINT Version 4; Siemens Analytical X-ray Instruments Inc.: Madison, W. **1995**.
- (30) Sheldrick, G. M. M., WI, **2000**.

- (31) Dowty, E. *ATOMS Version 6.2*.
- (32) Andersen, O. K. *Phys. Rev. B* **1975**, *12*, 3060.
- (33) Andersen, O. K. *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 2439.
- (34) Dronskowski, R. B. c., P. E. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8617.
- (35) Dreele, R. B. V.; Jorgensen, J. D.; Windsor, C. G. *J. Apply. Cryst.* **1982**, *15*, 581.
- (36) B. Laugier, J. B., Celref, <http://www.inpg.fr/LMGP>; Laboratoire des Materiaux et du Génie Physique de l'Ecole Supérieure de Physique de Grenoble.
- (37) Nakajima, S. *J. Phys. Chem. Solids* **1963**, *24*, 479.
- (38) West, A. R. *Basic Solid State Chemistry Second Edition.*; John Wiley & Sons, LTD: Chichester. New York. Weinheim. Barisbane. Singapore. Toronto.
- (39) Smith, P. K.; Parise, J. B. *Acta Crystallogr. B* **1985**, *41*, 84.
- (40) Loose, A.; Sheldrick, W. S. *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem. Org. Chem.* **1998**, *53*, 349.
- (41) Lao, P. D.; Guo, Y.; Siu, G. G.; Shen, S. C. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1993**, *48*, 11701.
- (42) Lee, S.; Fischer, E.; Czerniak, J.; Nagasundaram, N. *J. Alloys Compd.* **1993**, *197*, 1.
- (43) Brese, M. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3226.
- (44) Mumme, W. G.; Watts, J. A. *Acta Crystallogr. B* **1980**, *36*, 1300.
- (45) Takagi, J.; Takuchi, Y. *Acta Crystallogr.* **1972**, *B28*, 368.
- (46) Makovicky, E.; Karup-Moeller, S. *Neues Jahrb. Mineral., Abh.* **1977**, *130*, 264.
- (47) Takuchi, Y. *Z. Kristallogr.* **1979**, *150*, 75.
- (48) Kittel, C. *Introduction to solid state physics; 7 ed.*; Wiley: New York, **1996**.
- (49) Mulay, L. N.; Boundreaux, E. A. *Theory and Applications of Molecular Diamagnetism* John Wiley & Sons, LTD: New York. London. Sydney. Toronto, **1976**.
- (50) Blochl, P. E.; Jepsen, O.; Andersen, O. K. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 16223.
- (51) Gregory, A.; Landrum, R. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 1560.
- (52) 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**.
- (53) McGuire, M. A.; DiSalvo, F. J. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4600.
- (54) Slipukhina, I. V.; Bercha, D. M. *Phys. Status Solidi B* **2007**, *244*, 650.

附錄 反應列表：

編號	比例式	反應條件	結果(from PXR D)
1	CrAg <sub>2</sub> SnSe <sub>4</sub>	750°C, 32hr	AgSnSe <sub>2</sub> , AgCrSe <sub>2</sub> , SnSe
2	MnAg <sub>2</sub> SnSe <sub>4</sub>	750°C, 32hr	Ag <sub>8</sub> SnSe <sub>6</sub> , MnSn <sub>2</sub>
3	NiAg <sub>2</sub> SnSe <sub>4</sub>	750°C, 32hr	AgSnSe <sub>2</sub> , NiSe <sub>2</sub>
4	CrAg <sub>2</sub> SnS <sub>4</sub>	850°C, 32hr	Ag <sub>8</sub> SnS <sub>6</sub> , SnS, AgCrS <sub>2</sub>
5	MnAg <sub>2</sub> SnS <sub>4</sub>	850°C, 32hr	Unknown
6	NiAg <sub>2</sub> SnS <sub>4</sub>	850°C, 32hr	Ag <sub>8</sub> SnS <sub>6</sub> , NiS
7	MnAg <sub>2</sub> SnTe <sub>4</sub>	750°C, 32hr	MnTe <sub>2</sub> , AgTe <sub>3</sub> , SnTe
8	In <sub>2</sub> GeS <sub>3</sub>	850°C, 32hr	In <sub>21.333</sub> Sn, Ge
9	In <sub>2</sub> GeSe <sub>3</sub>	750°C, 32hr	α-In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , GeSe <sub>2</sub>
10	In <sub>2</sub> GeTe <sub>3</sub>	750°C, 32hr	In <sub>7</sub> Te <sub>10</sub> , GeTe
11	In <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub>	850°C, 32hr	In <sub>5</sub> S <sub>6</sub> , SnS
12	In <sub>2</sub> SnSe <sub>3</sub>	750°C, 32hr	InSe, SnSe
13	Ga <sub>2</sub> GeS <sub>3</sub>	850°C, 32hr	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , GeS
14	Ga <sub>2</sub> GeSe <sub>3</sub>	750°C, 32hr	Ga <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , GeSe
15	Ga <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub>	850°C, 32hr	SnS <sub>2</sub> , GaS
16	Ga <sub>2</sub> SnSe <sub>3</sub>	750°C, 32hr	GaSe, SnSe
17	In <sub>2</sub> GeS <sub>5</sub>	850°C, 32hr	In <sub>2.77</sub> S <sub>4</sub> , α-GeS <sub>2</sub>
18	In <sub>2</sub> GeSe <sub>5</sub>	750°C, 32hr	α-In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , GeSe <sub>2</sub>
19	In <sub>2</sub> GeTe <sub>5</sub>	750°C, 32hr	In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , GeTe
20	In <sub>2</sub> SnS <sub>5</sub>	850°C, 32hr	α-In <sub>4</sub> SnS <sub>8</sub> , SnS <sub>2</sub>
21	In <sub>2</sub> SnSe <sub>5</sub>	750°C, 32hr	SnSe <sub>2</sub> , α-In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>
22	In <sub>2</sub> SnTe <sub>5</sub>	750°C, 32hr	In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , SnTe
23	Ga <sub>2</sub> GeS <sub>5</sub>	850°C, 32hr	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , GaS, GeS <sub>2</sub>
24	Ga <sub>2</sub> GeSe <sub>5</sub>	750°C, 32hr	GaSe, Ga <sub>4</sub> GeSe <sub>8</sub>
25	Ga <sub>2</sub> SnS <sub>5</sub>	850°C, 32hr	SnS <sub>2</sub> , unknown
26	Ga <sub>2</sub> SnSe <sub>5</sub>	750°C, 32hr	SnSe <sub>2</sub> , Ga <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>
27	In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	850°C, 32hr	In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , unknown
28	In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> Se <sub>7</sub>	750°C, 32hr	α-In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , GeSe <sub>2</sub>
29	In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> Te <sub>7</sub>	750°C, 32hr	In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , unknown
30	In <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	850°C, 32hr	β-In <sub>4</sub> SnS <sub>8</sub> , SnS <sub>2</sub>
31	In <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> Se <sub>7</sub>	750°C, 32hr	unknown
32	In <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> Te <sub>7</sub>	750°C, 32hr	In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , SnTe
33	Ga <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	850°C, 32hr	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , GaS <sub>2</sub>
34	Ga <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> Se <sub>7</sub>	750°C, 32hr	Ga <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , GeSe <sub>2</sub>
35	Ga <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	850°C, 32hr	SnS <sub>2</sub> , γ-Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
36	Ga <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> Se <sub>7</sub>	750°C, 32hr	SnSe <sub>2</sub> , unknown

編號	比例式	反應條件	結果(from PXR D)
37	$\text{In}_2\text{Ge}_3\text{S}_9$	850°C, 32hr	$\text{In}_2\text{S}_3$ , $\text{GeS}_2$
38	$\text{In}_2\text{Ge}_3\text{Se}_9$	750°C, 32hr	$\text{GeSe}_2$ , $\text{In}_2\text{Se}_3$
39	$\text{In}_2\text{Ge}_3\text{Te}_9$	750°C, 32hr	unknown
40	$\text{In}_2\text{Sn}_3\text{Se}_9$	750°C, 32hr	unknown
41	$\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{S}_9$	850°C, 32hr	$\text{Ga}_2\text{S}_3$ , $\text{GeS}_2$
42	$\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{Se}_9$	750°C, 32hr	$\beta$ - $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , $\text{GeSe}_2$
43	$\text{Ga}_2\text{Sn}_3\text{S}_9$	850°C, 32hr	$\text{SnS}_2$ , $\gamma$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$
44	$\text{Ga}_2\text{Sn}_3\text{Se}_9$	750°C, 24hr	$\text{SnSe}_2$
45	$\text{In}_2\text{Pb}_4\text{S}_7$	750°C, 24hr	$\text{PbS}$ , $\text{Pb}_4\text{In}_9\text{S}_{17}$
46	$\text{In}_2\text{Pb}_4\text{Se}_7$	750°C, 24hr	$\text{PbSe}$ , $\text{In}_4\text{Se}_3$
47	$\text{In}_2\text{Pb}_4\text{Te}_7$	750°C, 24hr	$\text{PbTe}$ , $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$
48	$\text{Ga}_2\text{Pb}_4\text{S}_7$	750°C, 24hr	$\text{PbS}$ , $\text{PbGa}_2\text{S}_4$
49	$\text{Ga}_2\text{Pb}_4\text{Se}_7$	750°C, 24hr	$\text{PbSe}$ , $\text{PbGa}_2\text{Se}_4$
50	$\text{Ga}_2\text{Pb}_4\text{Te}_7$	750°C, 24hr	$\text{PbTe}$ , $\text{Ga}_6\text{PbTe}_{10}$
51	$\text{In}_2\text{Pb}_2\text{S}_5$	750°C, 24hr	$\text{PbS}$ , $\text{Pb}_4\text{In}_9\text{S}_{17}$
52	$\text{In}_2\text{Pb}_2\text{Se}_5$	750°C, 24hr	$\text{PbSe}$ , $\text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}$
53	$\text{In}_2\text{Pb}_2\text{Te}_5$	750°C, 24hr	$\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$ , $\text{PbTe}$
54	$\text{Ga}_2\text{Pb}_2\text{Se}_5$	750°C, 24hr	$\text{PbSe}$ , $\text{PbGa}_2\text{Se}_4$
55	$\text{Ga}_2\text{Pb}_2\text{Te}_5$	750°C, 24hr	$\text{PbTe}$ , $\text{Ga}_6\text{PbTe}_{10}$
56	$\text{In}_2\text{Pb}_2\text{S}_3$	750°C, 24hr	$\text{Pb}_4\text{In}_9\text{S}_{17}$
57	$\text{In}_2\text{Pb}_2\text{Se}_3$	750°C, 24hr	$\text{PbSe}$ , $\text{InSe}$
58	$\text{In}_2\text{Pb}_2\text{Te}_3$	750°C, 24hr	$\text{PbTe}$ , $\text{InTe}$
59	$\text{Ga}_2\text{Pb}_2\text{S}_3$	750°C, 24hr	$\text{PbGa}_2\text{S}_4$
60	$\text{Ga}_2\text{Pb}_2\text{Se}_3$	750°C, 24hr	$\text{PbSe}$ , $\text{PbGa}_2\text{Se}_4$
61	$\text{Ga}_2\text{Pb}_2\text{Te}_3$	750°C, 24hr	$\text{PbTe}$ , $\text{Ga}_6\text{PbTe}_{10}$
62	$\text{In}_2\text{Pb}_6\text{S}_9$	750°C, 24hr	$\text{PbS}$ , $\text{InS}$
63	$\text{In}_2\text{Pb}_6\text{Se}_9$	750°C, 24hr	$\text{PbSe}$ , $\text{In}_4\text{Se}_3$
64	$\text{In}_2\text{Pb}_6\text{Te}_9$	750°C, 24hr	$\text{PbTe}$ , $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$
65	$\text{Ga}_2\text{Pb}_6\text{S}_9$	750°C, 24hr	$\text{PbS}$ , $\text{Pb}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
66	$\text{Ga}_2\text{Pb}_6\text{Se}_9$	750°C, 24hr	$\text{PbSe}$ , $\text{GaSe}$
67	$\text{Ga}_2\text{Pb}_6\text{Te}_9$	750°C, 24hr	$\text{PbTe}$ , $\text{Ga}_6\text{PbTe}_{10}$
68	$\text{GeSb}_2\text{S}_3$	800°C, 36hr	$\text{Sb}$ , $\text{GeS}_2$
69	$\text{GeSb}_2\text{Te}_3$	550°C, 24hr	$\text{GeSb}_2\text{Te}_4$
70	$\text{GeBi}_2\text{S}_3$	800°C, 36hr	$\text{Bi}_2\text{S}_3$ , $\text{GeS}_2$
71	$\text{GeBi}_2\text{Se}_3$	750°C, 24hr	$\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , $\text{GeSe}$
72	$\text{GeBi}_2\text{Te}_3$	550°C, 24hr	$\text{GeBi}_2\text{Te}_4$

編號	比例式	反應條件	結果(from PXRD)
73	SnSb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	800°C, 36hr	Sn <sub>4</sub> Sb <sub>6</sub> S <sub>13</sub>
74	SnSb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	750°C, 24hr	SnSe, Sb
75	SnSb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	550°C, 24hr	SnSb <sub>2</sub> Te <sub>4</sub>
76	SnBi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	800°C, 36hr	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , SnS
77	SnBi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	750°C, 24hr	Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , SnSe
78	SnBi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	550°C, 24hr	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
79	PbSb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	800°C, 36hr	Pb <sub>5</sub> Sb <sub>8</sub> S <sub>17</sub>
80	PbSb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	750°C, 24hr	PbSb <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>
81	PbBi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	800°C, 36hr	Pb <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>6</sub>
82	PbBi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	750°C, 24hr	unknown
83	PbBi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	550°C, 24hr	PbTe, Bi <sub>3</sub> Te <sub>4</sub>
84	GeSb <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	800°C, 36hr	Amorphous
85	GeSb <sub>2</sub> Se <sub>5</sub>	750°C, 24hr	Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , GeSe
86	GeBi <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	800°C, 36hr	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , GeS <sub>2</sub>
87	GeBi <sub>2</sub> Se <sub>5</sub>	750°C, 24hr	Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>
88	SnSb <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	800°C, 36hr	Sn <sub>1-x</sub> S <sub>2</sub> , Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
89	SnSb <sub>2</sub> Se <sub>5</sub>	750°C, 24hr	Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , SnSe <sub>2</sub>
90	SnBi <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	800°C, 36hr	Sn <sub>1-x</sub> S <sub>2</sub> , Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
91	SnBi <sub>2</sub> Se <sub>5</sub>	750°C, 24hr	Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , SnSe <sub>2</sub>
92	Ge <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>9</sub>	800°C, 36hr	Amorphous
93	Ge <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> Se <sub>9</sub>	750°C, 24hr	Amorphous
94	Ge <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>9</sub>	800°C, 36hr	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , GeS <sub>2</sub>
95	Ge <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> Se <sub>9</sub>	750°C, 24hr	Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , GeSe <sub>2</sub>
96	Sn <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>9</sub>	800°C, 36hr	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , SnS <sub>2</sub>
97	Sn <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> Se <sub>9</sub>	750°C, 24hr	Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , SnSe <sub>2</sub>
98	Sn <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>9</sub>	800°C, 36hr	Sn <sub>1-x</sub> S <sub>2</sub> , Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
99	Sn <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> Se <sub>9</sub>	750°C, 24hr	Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , SnSe <sub>2</sub>
100	Ge <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	800°C, 36hr	Amorphous
101	Ge <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Se <sub>7</sub>	750°C, 24hr	Amorphous
102	Ge <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	800°C, 36hr	Amorphous
103	Ge <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> Se <sub>7</sub>	750°C, 24hr	Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , GeSe <sub>2</sub>
104	Sn <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	800°C, 36hr	Sn <sub>1-x</sub> S <sub>2</sub> , Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
105	Sn <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Se <sub>7</sub>	750°C, 24hr	Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , SnSe <sub>2</sub>
106	Sn <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	800°C, 36hr	Sn <sub>1-x</sub> S <sub>2</sub> , Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
107	Sn <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> Se <sub>7</sub>	750°C, 24hr	Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , SnSe <sub>2</sub>
108	CrGa <sub>2</sub> SnS <sub>6</sub>	800°C, 36hr	SnS <sub>2</sub> , Ga <sub>1.78</sub> Cr <sub>0.89</sub> S <sub>4</sub>
109	MnGa <sub>2</sub> SnS <sub>6</sub>	800°C, 36hr	unknown

編號	比例式	反應條件	結果(from PXR)
111	CoGa <sub>2</sub> SnS <sub>6</sub>	800°C, 36hr	SnS <sub>2</sub> , CoS <sub>2</sub>
112	NiGa <sub>2</sub> SnS <sub>6</sub>	800°C, 36hr	SnS <sub>2</sub> , NiGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
113	CrIn <sub>2</sub> GeS <sub>6</sub>	800°C, 36hr	Cr <sub>1.2</sub> In <sub>0.8</sub> S <sub>3</sub> , GeS <sub>2</sub>
114	MnIn <sub>2</sub> GeS <sub>6</sub>	800°C, 36hr	MnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> , GeS <sub>2</sub>
115	FeIn <sub>2</sub> GeS <sub>6</sub>	800°C, 36hr	Fe <sub>2</sub> In <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
116	CoIn <sub>2</sub> GeS <sub>6</sub>	800°C, 36hr	In <sub>2.77</sub> S <sub>4</sub> , CoIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
117	NiIn <sub>2</sub> GeS <sub>6</sub>	800°C, 36hr	NiIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> , NiGeS <sub>4</sub>
118	CrGa <sub>2</sub> SnSe <sub>6</sub>	750°C, 24hr	SnSe, unknown
119	MnGa <sub>2</sub> SnSe <sub>6</sub>	750°C, 24hr	MnGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> , SnSe <sub>2</sub>
120	FeGa <sub>2</sub> SnSe <sub>6</sub>	750°C, 24hr	SnSe <sub>2</sub>
121	CoGa <sub>2</sub> SnSe <sub>6</sub>	750°C, 24hr	SnSe, CoSe <sub>2</sub> , SnGa <sub>4</sub> Se <sub>7</sub>
122	NiGa <sub>2</sub> SnSe <sub>6</sub>	750°C, 24hr	NiSe <sub>2</sub> , SnSe, GaSe
123	CrIn <sub>2</sub> GeSe <sub>6</sub>	750°C, 24hr	$\alpha$ -Cr <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , $\alpha$ -In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>
124	MnIn <sub>2</sub> GeSe <sub>6</sub>	750°C, 24hr	MnIn <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> , GeSe <sub>2</sub>
125	FeIn <sub>2</sub> GeSe <sub>6</sub>	750°C, 24hr	Fe <sub>2</sub> In <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> , GeSe <sub>2</sub>
126	CoIn <sub>2</sub> GeSe <sub>6</sub>	750°C, 24hr	CoSe <sub>2</sub> , $\beta$ -In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , Co <sub>5</sub> Ge <sub>7</sub> , GeSe <sub>2</sub>
127	NiIn <sub>2</sub> GeSe <sub>6</sub>	750°C, 24hr	Ni <sub>0.85</sub> Se, GeSe, $\beta$ -In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>
128	CrGa <sub>2</sub> SnTe <sub>6</sub>	550°C, 24hr	SnTe, Cr <sub>5</sub> Te <sub>8</sub> , Ga <sub>2</sub> Te <sub>5</sub>
129	MnGa <sub>2</sub> SnTe <sub>6</sub>	550°C, 24hr	MnTe <sub>2</sub> , SnTe, Ga <sub>2</sub> Te <sub>5</sub>
130	FeGa <sub>2</sub> SnTe <sub>6</sub>	550°C, 24hr	Sn <sub>1.04</sub> Ga <sub>6</sub> Te <sub>10</sub> , SnTe, FeTe <sub>2</sub>
131	CoGa <sub>2</sub> SnTe <sub>6</sub>	550°C, 24hr	Sn <sub>1.04</sub> Ga <sub>6</sub> Te <sub>10</sub> , CoTe <sub>2</sub>
132	NiGa <sub>2</sub> SnTe <sub>6</sub>	550°C, 24hr	Sn <sub>1.04</sub> Ga <sub>6</sub> Te <sub>10</sub> , NiTe <sub>2</sub> , SnTe
133	CrIn <sub>2</sub> GeTe <sub>6</sub>	550°C, 24hr	In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , CrGeTe <sub>3</sub>
134	MnIn <sub>2</sub> GeTe <sub>6</sub>	550°C, 24hr	In <sub>2</sub> MnTe <sub>4</sub> , MnTe <sub>2</sub> , In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , MnTe
135	FeIn <sub>2</sub> GeTe <sub>6</sub>	550°C, 24hr	In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , FeTe <sub>2</sub> , GeTe <sub>4</sub>
136	CoIn <sub>2</sub> GeTe <sub>6</sub>	550°C, 24hr	In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , CoTe <sub>2</sub> , GeTe
137	NiIn <sub>2</sub> GeTe <sub>6</sub>	550°C, 24hr	In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , NiTe <sub>2</sub>
138	CrGa <sub>8</sub> Sn <sub>2</sub> S <sub>17</sub>	800°C, 36hr	GaS, SnS <sub>2</sub> , Ga <sub>1.78</sub> Cr <sub>0.89</sub> S <sub>4</sub>
139	MnGa <sub>8</sub> Sn <sub>2</sub> S <sub>17</sub>	800°C, 36hr	GaS, SnS <sub>2</sub>
140	FeGa <sub>8</sub> Sn <sub>2</sub> S <sub>17</sub>	800°C, 36hr	Sn <sub>1-x</sub> S <sub>2</sub> , GaS, Fe <sub>2</sub> SnS <sub>4</sub>
141	CoGa <sub>8</sub> Sn <sub>2</sub> S <sub>17</sub>	800°C, 36hr	GaS, SnS <sub>2</sub> , Co <sub>4</sub> S <sub>3</sub>
142	NiGa <sub>8</sub> Sn <sub>2</sub> S <sub>17</sub>	800°C, 36hr	GaS, NiGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
143	CrIn <sub>8</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>17</sub>	800°C, 36hr	In <sub>2.77</sub> S <sub>4</sub> , GeS <sub>2</sub>
144	MnIn <sub>8</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>17</sub>	800°C, 36hr	MnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> , In <sub>2.77</sub> S <sub>4</sub> , GeS <sub>2</sub>
145	FeIn <sub>8</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>17</sub>	800°C, 36hr	Fe <sub>2</sub> In <sub>2</sub> S <sub>4</sub> , GeS <sub>2</sub> , In <sub>2.77</sub> S <sub>4</sub>
146	CoIn <sub>8</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>17</sub>	800°C, 36hr	In <sub>2.77</sub> S <sub>4</sub> , CoGe, CoIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>

編號	比例式	反應條件	結果(from PXRD)
147	NiIn <sub>8</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>17</sub>	800°C, 36hr	In <sub>2.77</sub> S <sub>4</sub> , Ni <sub>3</sub> Ge, Ni <sub>1.15</sub> In <sub>1.85</sub> S <sub>4</sub>
148	CrGa <sub>8</sub> Sn <sub>2</sub> Se <sub>17</sub>	750°C, 24hr	SnSe <sub>2</sub> , unknown
149	MnGa <sub>8</sub> Sn <sub>2</sub> Se <sub>17</sub>	750°C, 24hr	Ga <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , SnSe <sub>2</sub>
150	FeGa <sub>8</sub> Sn <sub>2</sub> Se <sub>17</sub>	750°C, 24hr	SnSe <sub>2</sub> , Ga <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , FeGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>
151	CoGa <sub>8</sub> Sn <sub>2</sub> Se <sub>17</sub>	750°C, 24hr	GaSe, SnSe <sub>2</sub>
152	NiGa <sub>8</sub> Sn <sub>2</sub> Se <sub>17</sub>	750°C, 24hr	SnSe, GaSe
153	CrIn <sub>8</sub> Ge <sub>2</sub> Se <sub>17</sub>	750°C, 24hr	GeSe <sub>2</sub> , CrSe, β-In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>
154	MnIn <sub>8</sub> Ge <sub>2</sub> Se <sub>17</sub>	750°C, 24hr	MnIn <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> , α-In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>
155	FeIn <sub>8</sub> Ge <sub>2</sub> Se <sub>17</sub>	750°C, 24hr	In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , unknown
156	CoIn <sub>8</sub> Ge <sub>2</sub> Se <sub>17</sub>	750°C, 24hr	CoSe <sub>2</sub> , β-In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , unknown
157	NiIn <sub>8</sub> Ge <sub>2</sub> Se <sub>17</sub>	750°C, 24hr	GeSe <sub>2</sub> , ε-InNi, β-In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>
158	CrGa <sub>8</sub> Sn <sub>2</sub> Te <sub>17</sub>	550°C, 24hr	Sn <sub>1.04</sub> Ga <sub>6</sub> Te <sub>10</sub>
159	MnGa <sub>8</sub> Sn <sub>2</sub> Te <sub>17</sub>	550°C, 24hr	Sn <sub>1.04</sub> Ga <sub>6</sub> Te <sub>10</sub> , unknown
160	FeGa <sub>8</sub> Sn <sub>2</sub> Te <sub>17</sub>	550°C, 24hr	Sn <sub>1.04</sub> Ga <sub>6</sub> Te <sub>10</sub> , Fe <sub>3</sub> Sn
161	CoGa <sub>8</sub> Sn <sub>2</sub> Te <sub>17</sub>	550°C, 24hr	Sn <sub>1.04</sub> Ga <sub>6</sub> Te <sub>10</sub> , CoTe <sub>2</sub>
162	NiGa <sub>8</sub> Sn <sub>2</sub> Te <sub>17</sub>	550°C, 24hr	Sn <sub>1.04</sub> Ga <sub>6</sub> Te <sub>10</sub> , NiTe <sub>2</sub>
163	CrIn <sub>8</sub> Ge <sub>2</sub> Te <sub>17</sub>	550°C, 24hr	In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
164	MnIn <sub>8</sub> Ge <sub>2</sub> Te <sub>17</sub>	550°C, 24hr	In <sub>2</sub> MnTe <sub>4</sub> , In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
165	FeIn <sub>8</sub> Ge <sub>2</sub> Te <sub>17</sub>	550°C, 24hr	In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
166	CoIn <sub>8</sub> Ge <sub>2</sub> Te <sub>17</sub>	550°C, 24hr	In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , CoTe <sub>2</sub> , GeTe <sub>4</sub>
167	NiIn <sub>8</sub> Ge <sub>2</sub> Te <sub>17</sub>	550°C, 24hr	In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , NiTe <sub>2</sub>
168	Cr <sub>3</sub> Ga <sub>10</sub> Sn <sub>2</sub> S <sub>22</sub>	800°C, 36hr	GaS, SnS <sub>2</sub> , Ga <sub>1.66</sub> CrS <sub>4</sub>
169	Mn <sub>3</sub> Ga <sub>10</sub> Sn <sub>2</sub> S <sub>22</sub>	800°C, 36hr	GaS, Mn <sub>2</sub> SnS <sub>4</sub>
170	Fe <sub>3</sub> Ga <sub>10</sub> Sn <sub>2</sub> S <sub>22</sub>	800°C, 36hr	SnS, GaS, Ga <sub>2.5</sub> Fe <sub>1.7</sub> S <sub>5.79</sub>
171	Co <sub>3</sub> Ga <sub>10</sub> Sn <sub>2</sub> S <sub>22</sub>	800°C, 36hr	GaS, SnS <sub>2</sub> , Co <sub>4</sub> S <sub>3</sub>
172	Ni <sub>3</sub> Ga <sub>10</sub> Sn <sub>2</sub> S <sub>22</sub>	800°C, 36hr	SnS <sub>2</sub> , NiGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
173	Cr <sub>3</sub> In <sub>10</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>22</sub>	800°C, 36hr	In <sub>2.77</sub> S <sub>4</sub> , GeS <sub>2</sub> , Cr <sub>1.6</sub> In <sub>1.07</sub> S <sub>4</sub>
174	Mn <sub>3</sub> In <sub>10</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>22</sub>	800°C, 36hr	MnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> , In <sub>2.77</sub> S <sub>4</sub> , GeS <sub>2</sub>
175	Fe <sub>3</sub> In <sub>10</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>22</sub>	800°C, 36hr	Fe <sub>2</sub> In <sub>2</sub> S <sub>4</sub> , GeS <sub>2</sub>
176	Co <sub>3</sub> In <sub>10</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>22</sub>	800°C, 36hr	CoGe, CoIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
177	Ni <sub>3</sub> In <sub>10</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>22</sub>	800°C, 36hr	In <sub>2.77</sub> S <sub>4</sub> , NiIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
178	Cr <sub>3</sub> Ga <sub>10</sub> Sn <sub>2</sub> Se <sub>22</sub>	750°C, 24hr	unknown
179	Mn <sub>3</sub> Ga <sub>10</sub> Sn <sub>2</sub> Se <sub>22</sub>	750°C, 24hr	MnGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> , GaSe, SnSe <sub>2</sub>
180	Fe <sub>3</sub> Ga <sub>10</sub> Sn <sub>2</sub> Se <sub>22</sub>	750°C, 24hr	SnSe <sub>2</sub> , Ga <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , Fe <sub>0.73</sub> Ga <sub>2.18</sub> Se <sub>4</sub>
181	Co <sub>3</sub> Ga <sub>10</sub> Sn <sub>2</sub> Se <sub>22</sub>	750°C, 24hr	GaSe, SnSe <sub>2</sub> , CoSe <sub>2</sub>
182	Ni <sub>3</sub> Ga <sub>10</sub> Sn <sub>2</sub> Se <sub>22</sub>	750°C, 24hr	SnSe <sub>2</sub> , GaSe, NiSe <sub>2</sub>
183	Cr <sub>3</sub> In <sub>10</sub> Ge <sub>2</sub> Se <sub>22</sub>	750°C, 24hr	In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>

編號	比例式	反應條件	結果(from PXRD)
184	$\text{Mn}_3\text{In}_{10}\text{Ge}_2\text{Se}_{22}$	750°C, 24hr	$\text{MnIn}_2\text{Se}_4, \alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$
185	$\text{Fe}_3\text{In}_{10}\text{Ge}_2\text{Se}_{22}$	750°C, 24hr	Unknown
186	$\text{Co}_3\text{In}_{10}\text{Ge}_2\text{Se}_{22}$	750°C, 24hr	$\text{CoSe}_2, \beta\text{-In}_2\text{Se}_3, \text{Co}_2\text{GeSe}_4$
187	$\text{Ni}_3\text{In}_{10}\text{Ge}_2\text{Se}_{22}$	750°C, 24hr	Unknown
188	$\text{Cr}_3\text{Ga}_{10}\text{Sn}_2\text{Te}_{22}$	550°C, 24hr	$\text{Ga}_2\text{Te}_5, \text{CrTe}_8, \text{SnTe}$
189	$\text{Mn}_3\text{Ga}_{10}\text{Sn}_2\text{Te}_{22}$	550°C, 24hr	$\text{Sn}_{1.04}\text{Ga}_6\text{Te}_{10}, \text{Ga}_2\text{Te}_3$
190	$\text{Fe}_3\text{Ga}_{10}\text{Sn}_2\text{Te}_{22}$	550°C, 24hr	$\text{Sn}_{1.04}\text{Ga}_6\text{Te}_{10}, \text{FeTe}_2$
191	$\text{Co}_3\text{Ga}_{10}\text{Sn}_2\text{Te}_{22}$	550°C, 24hr	$\text{Sn}_{1.04}\text{Ga}_6\text{Te}_{10}, \text{CoTe}_2$
192	$\text{Ni}_3\text{Ga}_{10}\text{Sn}_2\text{Te}_{22}$	550°C, 24hr	$\text{Sn}_{1.04}\text{Ga}_6\text{Te}_{10}, \text{NiTe}_2$
193	$\text{Cr}_3\text{In}_{10}\text{Ge}_2\text{Te}_{22}$	550°C, 24hr	$\text{In}_2\text{Te}_3, \text{Cr}_5\text{Te}_8, \text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$
194	$\text{Mn}_3\text{In}_{10}\text{Ge}_2\text{Te}_{22}$	550°C, 24hr	$\text{In}_2\text{MnTe}_4$
195	$\text{CrGa}_2\text{Pb}_2\text{S}_6$	800°C, 36hr	$\text{PbGa}_2\text{S}_4$
196	$\text{MnGa}_2\text{Pb}_2\text{S}_6$	800°C, 36hr	$\text{PbGa}_2\text{S}_4, \text{MnS}, \text{PbS}$
197	$\text{FeGa}_2\text{Pb}_2\text{S}_6$	800°C, 36hr	$\text{Pb}_2\text{Ga}_2\text{S}_5, \text{Fe}_7\text{S}_8$
198	$\text{CoGa}_2\text{Pb}_2\text{S}_6$	800°C, 36hr	$\text{PbGa}_2\text{S}_4, \text{PbS}, \text{CoS}$
199	$\text{NiGa}_2\text{Pb}_2\text{S}_6$	800°C, 36hr	$\text{PbGa}_2\text{S}_4, \text{PbS}, \text{NiS}$
200	$\text{CrIn}_2\text{Pb}_2\text{S}_6$	800°C, 36hr	$\text{Cr}_{1.6}\text{In}_{1.06}\text{S}_4, \text{PbS}$
201	$\text{MnIn}_2\text{Pb}_2\text{S}_6$	800°C, 36hr	$\text{Pb}_4\text{In}_9\text{S}_{17}, \text{PbS}$
202	$\text{FeIn}_2\text{Pb}_2\text{S}_6$	800°C, 36hr	$\text{PbS}, \text{Fe}_7\text{S}_8, \text{In}_2\text{S}_3$
203	$\text{CoIn}_2\text{Pb}_2\text{S}_6$	800°C, 36hr	$\text{Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}, \text{PbS}, \text{CoS}$
204	$\text{NiIn}_2\text{Pb}_2\text{S}_6$	800°C, 36hr	$\text{PbS}, \text{InNi}_2$
205	$\text{CrIn}_2\text{Pb}_2\text{Se}_6$	750°C, 24hr	$\text{In}_2\text{Cr}_2\text{Se}_5, \text{PbSe}$
206	$\text{MnIn}_2\text{Pb}_2\text{Se}_6$	750°C, 24hr	$\text{MnIn}_2\text{Se}_4, \text{PbSe}$
207	$\text{FeIn}_2\text{Pb}_2\text{Se}_6$	750°C, 24hr	$\text{PbSe}, \text{FeSe}_2, \text{In}_2\text{Se}_3$
208	$\text{CoIn}_2\text{Pb}_2\text{Se}_6$	750°C, 24hr	$\text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}, \text{PbSe}, \text{CoIn}_2$
209	$\text{NiIn}_2\text{Pb}_2\text{Se}_6$	750°C, 24hr	$\text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}, \text{PbSe}$
210	$\text{Cr}_3\text{Ga}_{10}\text{Pb}_4\text{S}_{22}$	800°C, 36hr	$\text{PbGa}_2\text{S}_4, \text{Ga}_{1.66}\text{CrS}_4$
211	$\text{Mn}_3\text{Ga}_{10}\text{Pb}_4\text{S}_{22}$	800°C, 36hr	$\text{PbGa}_2\text{S}_4, \text{Mn}_{1.5}\text{Ga}_{4.34}\text{S}_8$
212	$\text{Fe}_3\text{Ga}_{10}\text{Pb}_4\text{S}_{22}$	800°C, 36hr	$\text{PbGa}_2\text{S}_4, \text{FeGa}_2\text{S}_4$
213	$\text{Co}_3\text{Ga}_{10}\text{Pb}_4\text{S}_{22}$	800°C, 36hr	$\text{PbGa}_2\text{S}_4, \text{CoGa}_2\text{S}_4$
214	$\text{Ni}_3\text{Ga}_{10}\text{Pb}_4\text{S}_{22}$	800°C, 36hr	$\text{PbGa}_2\text{S}_4, \text{NiGa}_2\text{S}_4$
215	$\text{Cr}_3\text{In}_{10}\text{Pb}_4\text{S}_{22}$	800°C, 36hr	$\text{Pb}_{2.99}\text{In}_{6.67}\text{S}_{13}, \text{Cr}_{1.6}\text{In}_{1.07}\text{S}_4$
216	$\text{Mn}_3\text{In}_{10}\text{Pb}_4\text{S}_{22}$	800°C, 36hr	$\text{MnIn}_2\text{S}_4, \text{Pb}_{2.99}\text{In}_{6.67}\text{S}_{13}$
217	$\text{Fe}_3\text{In}_{10}\text{Pb}_4\text{S}_{22}$	800°C, 36hr	$\text{Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}, \text{Fe}_7\text{S}_8$
218	$\text{Co}_3\text{In}_{10}\text{Pb}_4\text{S}_{22}$	800°C, 36hr	$\text{Pb}_{2.99}\text{In}_{6.67}\text{S}_{13}, \text{CoIn}_2\text{S}_4$
219	$\text{Ni}_3\text{In}_{10}\text{Pb}_4\text{S}_{22}$	800°C, 36hr	$\text{Pb}_{2.99}\text{In}_{6.67}\text{S}_{13}, \text{Ni}_9\text{S}_8$
220	$\text{Cr}_3\text{In}_{10}\text{Pb}_4\text{Se}_{22}$	800°C, 36hr	$\text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}, \text{Cr}_7\text{Se}_8$

編號	比例式	反應條件	結果(from PXR)
222	Fe <sub>3</sub> In <sub>10</sub> Pb <sub>4</sub> Se <sub>22</sub>	750°C, 24hr	Pb <sub>7.12</sub> In <sub>18.88</sub> Se <sub>34</sub> , FeIn <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>
223	Co <sub>3</sub> In <sub>10</sub> Pb <sub>4</sub> Se <sub>22</sub>	750°C, 24hr	Pb <sub>7.12</sub> In <sub>18.88</sub> Se <sub>34</sub> , CoSe <sub>2</sub>
224	Ni <sub>3</sub> In <sub>10</sub> Pb <sub>4</sub> Se <sub>22</sub>	750°C, 24hr	Pb <sub>7.12</sub> In <sub>18.88</sub> Se <sub>34</sub> , Ni <sub>3</sub> Se <sub>4</sub>
225	CrGa <sub>8</sub> Pb <sub>4</sub> S <sub>17</sub>	800°C, 36hr	PbGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
226	MnGa <sub>8</sub> Pb <sub>4</sub> S <sub>17</sub>	800°C, 36hr	PbGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub> , MnGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
227	FeGa <sub>8</sub> Pb <sub>4</sub> S <sub>17</sub>	800°C, 36hr	PbGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub> , FeS
228	CoGa <sub>8</sub> Pb <sub>4</sub> S <sub>17</sub>	800°C, 36hr	PbGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub> , Co <sub>4</sub> S <sub>3</sub>
229	NiGa <sub>8</sub> Pb <sub>4</sub> S <sub>17</sub>	800°C, 36hr	PbGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub> , Ni <sub>17</sub> S <sub>18</sub>
230	CrIn <sub>8</sub> Pb <sub>4</sub> S <sub>17</sub>	800°C, 36hr	Pb <sub>4</sub> In <sub>9</sub> S <sub>17</sub>
231	MnIn <sub>8</sub> Pb <sub>4</sub> S <sub>17</sub>	800°C, 36hr	Pb <sub>2.99</sub> In <sub>6.67</sub> S <sub>13</sub> , MnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
232	FeIn <sub>8</sub> Pb <sub>4</sub> S <sub>17</sub>	800°C, 36hr	Pb <sub>2.99</sub> In <sub>6.67</sub> S <sub>13</sub> , Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub>
233	CoIn <sub>8</sub> Pb <sub>4</sub> S <sub>17</sub>	800°C, 36hr	Pb <sub>3</sub> In <sub>6.67</sub> S <sub>13</sub> , CoIn <sub>2</sub>
234	NiIn <sub>8</sub> Pb <sub>4</sub> S <sub>17</sub>	800°C, 36hr	Pb <sub>4</sub> In <sub>9</sub> S <sub>17</sub>
235	CrIn <sub>8</sub> Pb <sub>4</sub> Se <sub>17</sub>	750°C, 24hr	In <sub>6</sub> Se <sub>7</sub> , Cr <sub>7</sub> Se <sub>8</sub> , PbSe
236	MnIn <sub>8</sub> Pb <sub>4</sub> Se <sub>17</sub>	750°C, 24hr	Pb <sub>7.12</sub> In <sub>18.88</sub> Se <sub>34</sub> , MnIn <sub>1.97</sub> Se <sub>4.13</sub>
237	FeIn <sub>8</sub> Pb <sub>4</sub> Se <sub>17</sub>	750°C, 24hr	Pb <sub>7.12</sub> In <sub>18.88</sub> Se <sub>34</sub> , FeSe <sub>2</sub>
238	CoIn <sub>8</sub> Pb <sub>4</sub> Se <sub>17</sub>	750°C, 24hr	Pb <sub>7.12</sub> In <sub>18.88</sub> Se <sub>34</sub>
239	NiIn <sub>8</sub> Pb <sub>4</sub> Se <sub>17</sub>	750°C, 24hr	Pb <sub>7.12</sub> In <sub>18.88</sub> Se <sub>34</sub>
240	CrGa <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>	750°C, 24hr	PbGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> , PbSe
241	MnGa <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>	750°C, 24hr	PbGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> , PbSe, α-MnSe
242	FeGa <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>	750°C, 24hr	PbGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> , PbSe
243	CoGa <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>	750°C, 24hr	PbGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> , PbSe, CoGa
244	NiGa <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>	750°C, 24hr	PbGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> , PbSe, NiSe <sub>2</sub>
245	CrGa <sub>8</sub> Pb <sub>4</sub> Se <sub>17</sub>	750°C, 24hr	PbGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> , PbSe
246	MnGa <sub>8</sub> Pb <sub>4</sub> Se <sub>17</sub>	750°C, 24hr	PbGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> , PbSe
247	FeGa <sub>8</sub> Pb <sub>4</sub> Se <sub>17</sub>	750°C, 24hr	PbGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> , PbSe, FeSe
248	CoGa <sub>8</sub> Pb <sub>4</sub> Se <sub>17</sub>	750°C, 24hr	PbGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> , PbSe, CoSe <sub>2</sub>
249	NiGa <sub>8</sub> Pb <sub>4</sub> Se <sub>17</sub>	750°C, 24hr	PbGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> , PbSe, NiSe <sub>2</sub>
250	Cr <sub>3</sub> Ga <sub>10</sub> Pb <sub>4</sub> Se <sub>22</sub>	750°C, 24hr	PbGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> , PbSe, CrSe
251	Mn <sub>3</sub> Ga <sub>10</sub> Pb <sub>4</sub> Se <sub>22</sub>	750°C, 24hr	PbGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> , PbSe, MnSe
252	Fe <sub>3</sub> Ga <sub>10</sub> Pb <sub>4</sub> Se <sub>22</sub>	750°C, 24hr	PbGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> , GaSe, FeSe
253	Co <sub>3</sub> Ga <sub>10</sub> Pb <sub>4</sub> Se <sub>22</sub>	750°C, 24hr	PbGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> , PbSe, CoSe <sub>2</sub>
254	Ni <sub>3</sub> Ga <sub>10</sub> Pb <sub>4</sub> Se <sub>22</sub>	750°C, 24hr	PbGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> , NiSe <sub>2</sub>
255	Cr <sub>2</sub> GeSb <sub>6</sub> S <sub>13</sub>	750°C, 24hr	CrSbS <sub>3</sub>
256	Mn <sub>2</sub> GeSb <sub>6</sub> S <sub>13</sub>	750°C, 24hr	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , GeS <sub>2</sub> , Mn <sub>2</sub> GeS <sub>4</sub>
257	Fe <sub>2</sub> GeSb <sub>6</sub> S <sub>13</sub>	750°C, 24hr	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , GeS
258	Co <sub>2</sub> GeSb <sub>6</sub> S <sub>13</sub>	750°C, 24hr	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>

編號	比例式	反應條件	結果(from PXR)
259	$\text{Ni}_2\text{GeSb}_6\text{S}_{13}$	750°C, 24hr	$\text{Ni}_{17}\text{S}_{18}, \text{Ni}_2\text{GeS}_4$
260	$\text{Cr}_2\text{GeBi}_6\text{S}_{13}$	750°C, 24hr	$\text{Bi}_2\text{S}_3, \text{BiCrS}_3$
261	$\text{Mn}_2\text{GeBi}_6\text{S}_{13}$	750°C, 24hr	$\text{Bi}_2\text{S}_3, \text{GeS}_2$
262	$\text{Fe}_2\text{GeBi}_6\text{S}_{13}$	750°C, 24hr	$\text{Bi}_2\text{S}_3, \text{GeS}_2$
263	$\text{Co}_2\text{GeBi}_6\text{S}_{13}$	750°C, 24hr	$\text{Bi}_2\text{S}_3$
264	$\text{Ni}_2\text{GeBi}_6\text{S}_{13}$	750°C, 24hr	$\text{Bi}_2\text{S}_3$
265	$\text{Cr}_2\text{GeSb}_6\text{Se}_{13}$	750°C, 24hr	$\text{CrSbSe}_3, \text{Sb}_2\text{Se}_3$
266	$\text{Mn}_2\text{GeSb}_6\text{Se}_{13}$	750°C, 24hr	$\text{Sb}_2\text{Se}_3, \alpha\text{-MnSe}$
267	$\text{Fe}_2\text{GeSb}_6\text{Se}_{13}$	750°C, 24hr	$\text{Sb}_2\text{Se}_3$
268	$\text{Co}_2\text{GeSb}_6\text{Se}_{13}$	750°C, 24hr	$\text{Sb}_2\text{Se}_3, \text{CoSb}_2\text{Se}_4, \text{CoGeSe}_3$
269	$\text{Ni}_2\text{GeSb}_6\text{Se}_{13}$	750°C, 24hr	$\text{Sb}_2\text{Se}_3, \text{Ni}_{0.85}\text{Se}$
270	$\text{Cr}_2\text{GeBi}_6\text{Se}_{13}$	750°C, 24hr	$\text{Bi}_2\text{Se}_3, \text{Bi}_2\text{Cr}_4\text{Se}_9$
271	$\text{Mn}_2\text{GeBi}_6\text{Se}_{13}$	750°C, 24hr	$\text{Bi}_2\text{Se}_3, \text{Bi}_{0.38}\text{Ge}_{0.15}\text{Se}_{0.47}$
272	$\text{Fe}_2\text{GeBi}_6\text{Se}_{13}$	750°C, 24hr	$\text{Bi}_2\text{Se}_3$
273	$\text{Co}_2\text{GeBi}_6\text{Se}_{13}$	750°C, 24hr	$\text{Bi}_2\text{Se}_3$
274	$\text{Ni}_2\text{GeBi}_6\text{Se}_{13}$	750°C, 24hr	$\text{Bi}_2\text{Se}_3, \text{Ni}_{0.85}\text{Se}$

