

貳、實驗

一、實驗藥品及器材

編號	藥品	簡稱	純度	廠商
1	Magnesium	(Mg)	99.50%	Alfa Aesar
2	Calcium	(Ca)	99%	Alfa Aesar
3	Strontium	(Sr)	99%	Alfa Aesar
4	Barium	(Ba)	99%	Alfa Aesar
5	Titanium	(Ti)	99.50%	Alfa Aesar
6	Niobium	(Nb)	99.80%	Alfa Aesar
7	Tantalum	(Ta)	99.97%	Alfa Aesar
8	Chromium	(Cr)	99%	Alfa Aesar
9	Molybdenum	(Mo)	99.95%	Alfa Aesar
10	Tungsten	(W)	99.90%	Alfa Aesar
11	Manganese	(Mn)	99.60%	Alfa Aesar
12	Iron	(Fe)	99.9+%	Alfa Aesar
13	Ruthenium	(Ru)	99.80%	Alfa Aesar
14	Cobalt	(Co)	99.80%	Alfa Aesar
15	Nickel	(Ni)	99.90%	Alfa Aesar
16	Copper	(Cu)	99.90%	Alfa Aesar
17	Silver	(Ag)	95%	Alfa Aesar
18	Zinc	(Zn)	97.50%	Alfa Aesar
19	Aluminum	(Al)	99.97%	Alfa Aesar
20	Indium	(In)	99.99%	Alfa Aesar
21	Tin	(Sn)	99.80%	Alfa Aesar
22	Lead	(Pb)	99.90%	Alfa Aesar
23	Antimony	(Sb)	99.90%	Alfa Aesar
24	Bismuth	(Bi)	99.50%	Alfa Aesar
25	Sulfur	(S)	99.50%	Alfa Aesar
26	Selenium	(Se)	100.00%	Alfa Aesar
27	Tellurium	(Te)	99.90%	Alfa Aesar
28	Iodine	(I ₂)	99.50%	Alfa Aesar
29	Samarium	(Sm)	99.90%	Aldrich
30	Europium	(Eu)	99.90%	Alfa Aesar
31	Holmium	(Ho)	99.90%	Aldrich

二、實驗儀器

1. 粉末繞射儀：Bruker AXS D8 Advance (Leipzig, Germany)
2. 單晶繞射儀：CAD4 Enraf Nonius FR590
3. 單晶繞射儀：Bruker D8 APEX (中正大學貴儀中心)
3. 掃瞄式電子顯微鏡：Hitachi S-4000 (Tokyo, Japan)
4. 高溫爐：Thermolyne furnace 1300 (Iowa, USA)
5. 管狀爐：Lindberg/Blue Max Temp: 1050°C
6. 元素分析儀：Hitachi H-7500 (Japan)
8. Seebeck 測量儀：SB-100 MMR Technologies, inc.
9. 壓片器：specac
10. 調幅式示差掃描分析儀：(交大貴儀中心) USA TA Instrument DSC2920
11. 熱重分析儀：TA/Q50 TGA



三、實驗步驟與流程

3-1 化合物之合成

3-1-1 合成

本實驗採用元素態粉末(純度 99.9%以上)或二元化合物當起始物，在充滿氫氣的手套箱內，依照莫爾數之比例不同計算其每種起始物之重量，混合成總重約 0.5 克的粉末，將其粉末填裝至石英管中(長 10 公分，內徑 9 公釐)。從手套箱傳遞出來後，將管中之氫氣利用真空系統抽走，並用氫氧焰將石英管封住，使其內部真空達 10^{-4} Torr 以下。將封好之石英管置入高溫爐內，依照元素之特性或參考相關文獻來決定燒結溫度與時間。燒結結束後再破真空取出樣品，磨成粉末後用 X-ray 繞射儀測量，

以資料庫鑑定比對是否為已知相或未知相，若為未知相，則可做更一步結構的鑑定與探討。

本實驗主要分成三部分進行：(實驗之條件與比例附於文後)

1. A-Sn-X 三元系統：A=Mg、Ca、Sr、Ba 等 II A 族元素，X=S、Se、Te 等 VIA 族元素。
2. TM-Sn-X 三元系統：TM:過渡金屬，X=S、Se、Te 等 VIA 族元素。
3. TM-Sn-M-X 四元系統：TM:過渡金屬，M=III A 或 V A 元素，X=S、Se、Te 等 VIA 族元素。

其元素比例的分配主要以價電平衡方式做計算，或依文獻上的記載更換同族的元素以期能找到一個未知的化合物。

3-1-2 長晶

本實驗使用之長晶方法有四：

1. 加入助熔劑燒結：在配藥時即加入鹽類(如 KCl、NaCl 等)使其在高溫時的熔溶態能幫助晶體之生成，此法需注意鹽類是否會與化合物產生反應，以免因助熔劑而破壞產物之合成。
2. 加入微量的碘：在配藥時即加入碘，碘之功用主要為傳輸劑(transport agent)，利用碘蒸汽在石英管兩端有溫差的情況下，會有一個幫助長晶的現象，因此此反應要在管狀爐內進行，這樣石英管的溫差較明顯，長晶的效果也較好。
3. 電弧(arc)：利用高壓電接觸，使其瞬間產生一電弧，此溫度可達兩千多度，因此可以幫助熔點較高之化合物瞬間熔融，以達到長晶的目的。此反應必須先將樣品壓片，讓樣品以最小的空間參與反應來達到養晶的最大效果。
4. 緩慢降溫：先測的樣品之熔點後，在熔點附近以極緩慢的速度降溫，來幫助樣品達到長晶的目的。

3-2 單晶之結構分析

化合物在比對各種資料庫確定為未知相後，挑出其單一晶體，利用實驗室的單晶繞射儀在不同的 θ 、 φ 、 ω 方向偵測出 25 個繞射訊號來計算晶體之晶胞。算出一合理的晶胞後，再利用高速電腦中心的資料庫和各個記載文獻來尋找是否為未知晶體。若仍為未知晶體，則可開始進行結構分析。其分析方法和導論中所述大致相同。

其數據收集的方法為固定法，而其數據約化的部分則由電腦內建自行計算，而吸收校正之後之數據處理與結構模型之鑑定，吸收校正用 WinGX 軟體^[68]來計算，結構模型上的選擇採用 SHELX 軟體^[69]。

當單晶繞射強度不夠或晶體品質不夠好無法獲得較好之數據，則送測中正大學貴儀中心單晶繞射儀，其偵測器靈敏度極高，可從其中收集的數據獲得較多的資訊。其數據則由軟體 Smart^[70]觀看其單晶晶體品質，吸收校正用 SaintPlus 軟體^[70]來計算，若為多晶之繞射則利用 Gemini^[71]和 RLATT 等軟體來進行繞射點之判斷、分離與篩選，結構模型上仍然選擇採用 SHELX 軟體。

利用 Atoms 軟體畫出其 SHELXTL 收集數據所分析出來的模型結構，判斷其各個原子間的鍵結、空間中的排列是否合理，並由模型來反推一個理論計算的粉末圖譜，比對和實驗所做出來的圖譜是否一致，並可用 Gsas 軟體^[72]可以解決 prefer orientation 和摻有混合物的問題。若仍沒辦法確定其結構或比例時，可送測元素分析(EDX)輔助瞭解其各元素之比例，或利用熱差分析儀、熱重分析儀的量測來增加判斷化合物的熔點資訊，以增加樣品純化的依據。

3-3 理論計算與材料特性之測量

3-3-1. 物性測量

當化合物經由粉末繞射圖譜比對鑑定後確定樣品夠純後，即可壓片進行物性的測量。本實驗對化合物的測量主要以 Seebeck 係數和導電度為主，因其缺乏導熱度系統，故無法計算其熱電優值，但可由上述兩係數先行大致確定是否為有潛力的熱電材料。

導電度的量測主要是利用四點探針法，用一條金屬線等距黏附於樣品上，兩端的兩條線用以通電流，中間的兩條則用來量電壓。而 Seebeck 係數只要測量出電動勢(ΔV)和溫度差(ΔT)，即可得到 Seebeck 係數 ($S=\Delta V/\Delta T$)。



參、結果與討論

化合物之比例、溫度之流程和粉末繞射之結果列於論文後。其實驗之結果依起始構想分成三類：

一、M-Sn-X 三元系統：(附錄實驗編號 1~27)

其中 M= Mg、Ca、Sr、Ba，X=S、Se、Te

其文獻中這方面的化合物只有少數幾個： $\text{Ba}_2\text{Sn}_1\text{Te}_5$ ^[73]、 Ba_2Sn_4 ^[74]、 $\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$ ^[75]、 BaSn_2S_3 ^[76]、 BaSn_2 ^[77]、 Mg_2SnSe_4 ^[78]，而嘗試此系統的粉末繞射圖譜實驗結果也顯示合成出的產物大部分均為已知的二元化合物，如：SnSe、CaSe、SnS₂等，因此在文中不做進一步的探討。

二、TM-Sn-X 三元系統：(附錄實驗編號 28~74)

2-1. Ta-Sn-Se 三元系統：

其中 TM: Ti、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Ru、Co、Ni、Cu、Ag、Zn，X=S、Se、Te 等 VIA 族元素。

在這些反應中，其中有一個較有趣的系統：Ta(Nb)-Sn-Se (1:1:4)，其主要配成此物的構想為 1992 年由 Klepp K. 所提出的 Na_4SnSe_4 化合物^[79]。當時認為四個 Na 所提供的正四價可由 Ta 或 Nb 來替換，而 TaSe_3 或 NbSe_3 均具有超導特性^[80]，而多餘的 SnSe 則具有 n-type 之半導體性質，若能結合兩種二元化物形成新的三元產物，結果應該非常有趣。

”Ta(Nb)SnSe₄”的反應溫度為 950°C 燒結 12 小時，其結果由 SEM(圖 24)中所看到，外觀為銀灰色的針狀化合物，長如頭髮一般，此外型與 TaSe_3 十分相似，初步假設其結構可能和 TaSe_3 相近(圖 25)，且均較易沿著 b 軸的方向堆疊，所以才會有如此一維的針狀結構，但後續所做的粉末實驗便推翻了此假設，證明此化合物並非 TaSe_3 與 NbSe_3 。

在粉末繞射儀的資料分析中可以明顯看出理論計算之 TaSe_3 和 NbSe_3 圖譜和實驗做出之 TaSe_3 、 NbSe_3 圖譜的結果大致相同，卻和 TaSnSe_4 、 NbSnSe_4 的圖譜有著十分明顯的差異，尤其在低角度的繞射位置 ($14\sim 15^\circ$ 左右) 有兩個繞射峰並沒有在 TaSe_3 與 NbSe_3 的圖譜中 (圖 26, 27)，雖然 SnSe_2 在 14.5° 雖有一根相似的繞射峰，但其他繞射峰的位置並不吻合，由此可以清楚判定此新化合物不是 TaSe_3 type 的結構。

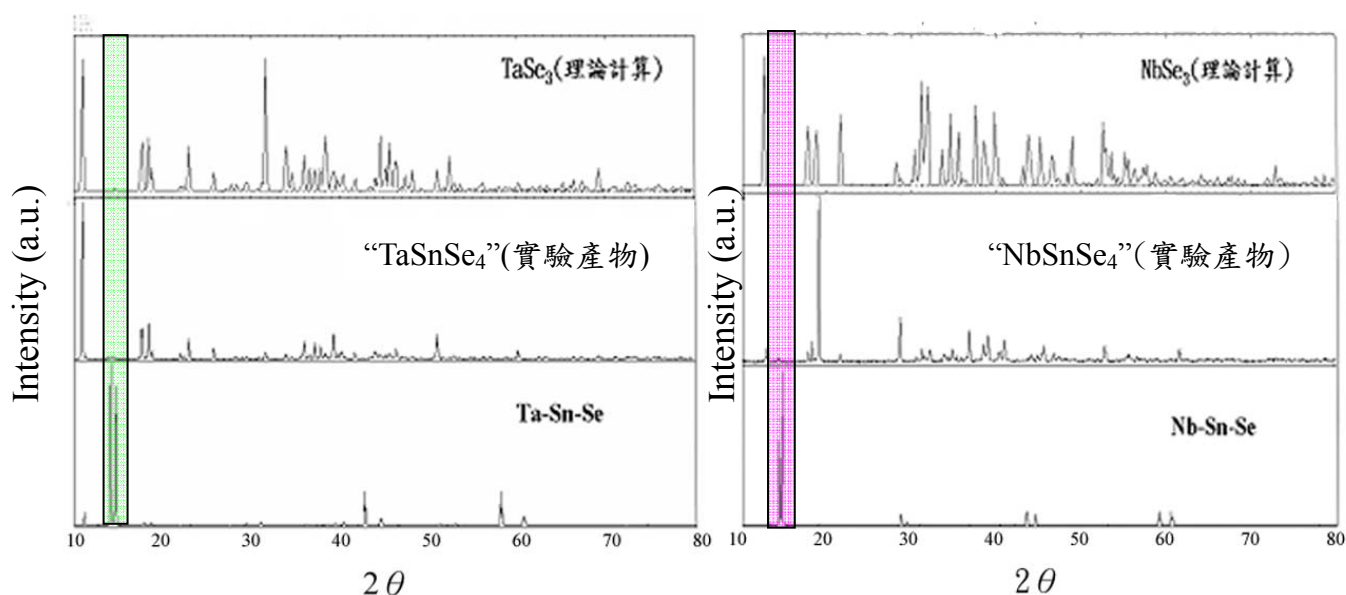


圖 26、 TaSnSe_4 、 TaSe_3 實驗產物與理論計算之比較

圖 27、 NbSnSe_4 、 NbSe_3 實驗產物與理論計算之比較

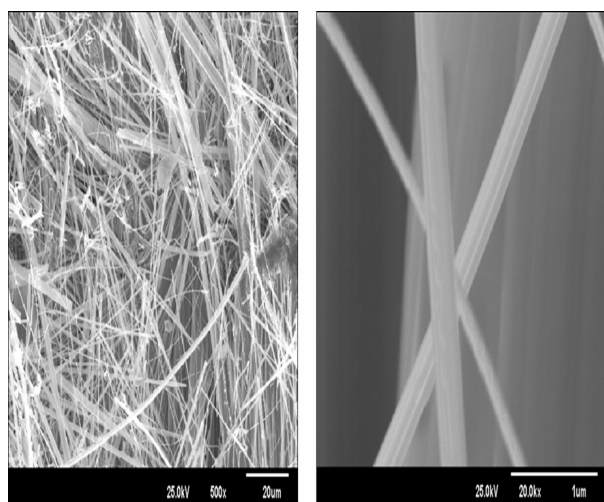


圖 24、 TaSnSe_4 實驗產物之 SEM 圖

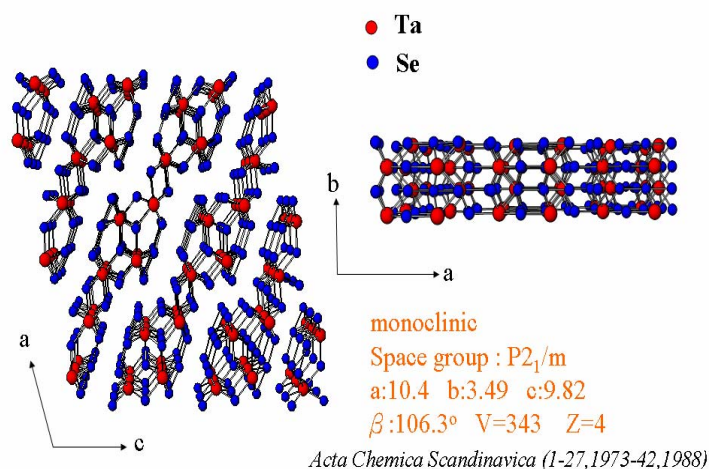


圖 25、 TaSe_3 之結構

從以上的實驗可以發現在這化合物的結構中錫扮演一個很特別的角色，因此進一步的實驗針對不同程度的 Sn 進行反應。由實驗結果(圖 28)中發現，當錫含量較多時(TaSnSe 1:0.9:4)結果比較偏向 Ta-Sn-Se(1:1:4)系統的圖譜，當錫含量較少時(TaSnSe 1:0.4:4)結果比較偏向 TaSe₃的圖譜。在熱重分析(TGA)的實驗中(圖 29)可以獲得四個物質的裂解點(打叉處)約為：

TaSnSe₄ : 579.88°C , NbSnSe₄ : 577.53°C ,

TaSe₃ : 335.09°C , NbSe₃ : 616.87°C

因此可以確定此新化合物和其二元化合物確實是不同的。

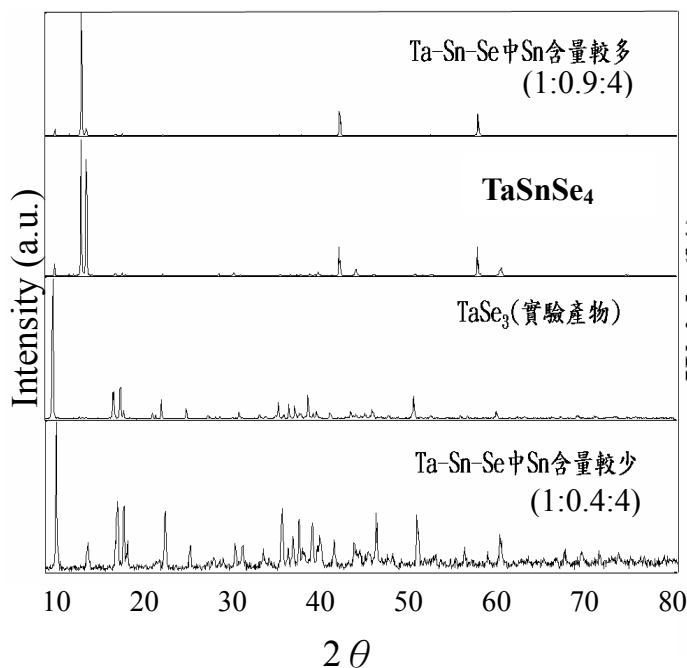


圖 28、Ta-Sn-Se 系統中 Sn 含量不同之產物 XRD 繞射圖譜

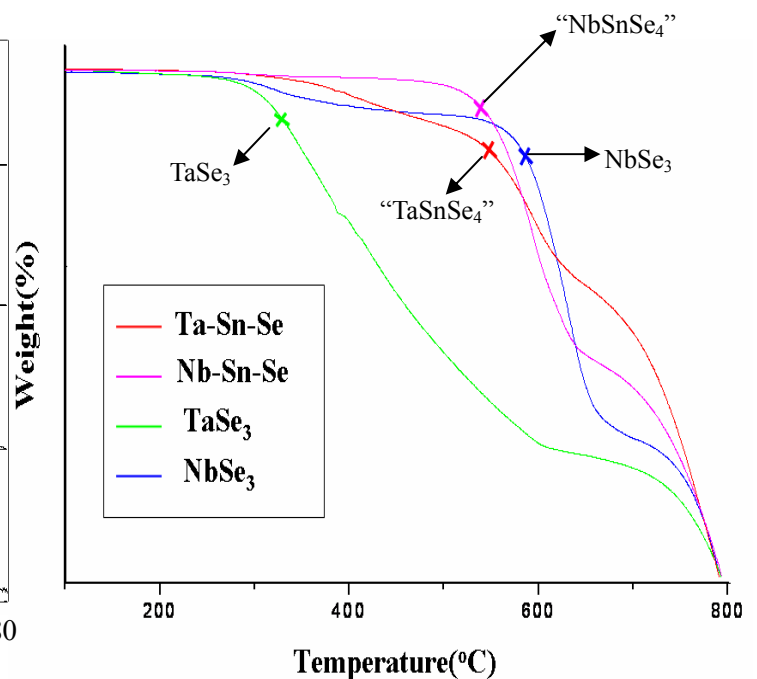


圖 29、Ta(Nb)Se₃ 和 Ta(Nb)-Sn-Se 四種化合物之 TGA 比較

將” TaSnSe₄”的產物中挑出一根針狀物黏置於 fiber 上，利用本實驗室的 CAD4 單晶繞射儀算出一個晶胞數值：

a:12.130(3) b:3.5100(5) c:24.620 (7)

β: 100.7°(2) Volume=1030.7(4) Monoclinic

實驗目前為止只進行到此，因為頭髮狀之針狀晶體實在過於細小(約 $0.2*0.2*1.0\text{mm}^3$)，CAD4 單晶繞射儀無法有再現性的獲得相同的晶格模型。實驗中也曾嘗試加鹽類、加碘、緩慢降溫，但結果卻一樣只會往一個方向成長，變成更長的髮狀化合物，因此在養晶方面可能需要參考其他做法才能有更多的突破。

三、TM-Sn-M-X 四元與 M-Sn-X 三元系統：(附錄實驗編號 75~155)

TM：Ag、Cu、Fe，M=Bi、In、Pb、Sb，X=S、Se、Te VIA 族元素。

3-1. Bi-Sn-Se 三元系統：

3-1-1. Bi-Sn-Se 晶體結構分析：

本實驗發現一個 BiSnSe 的三元化合物，其最原始的構想來源是 2003 年 Mercuri G. Kanatzidis 等人所發現的 $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ ^[81]，因本實驗的主體為 Sn，又因 Bi 和 Pb 在 X-ray 中因電子密度太相近較難分辨，而熱電材料大體上以較重的原子有較低的熱傳導等條件來看，以 $\text{Sn}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ 為初步實驗，在 800°C 的溫度燒結 12 小時。其實驗結果發現產物的顏色為相當光亮的亮銀色，挑單晶時，選擇石英管管壁中黏附的小顆粒，黏置於 fiber 上，經實驗室的 CAD4 單晶繞射儀算出此晶體之晶胞約為：

$a=31.18(1)$, $b=4.148(4)$, $c=31.968(5)$ $\beta=117.77(2)^\circ$ 之 Monoclinic。

因晶體體積較大，收集繞設數據時間較長，所以送測中正大學貴儀中心之 Bruker CCD APEX 單晶繞射儀測量。

表 1、表 2、表 3 分別詳細的說明晶體數據的收集分析、各原子位置與原子間鍵結的距離。

表 1、晶體數據

Empirical formula	Sn ₁₀ Bi ₁₈ Se ₃₇
Formula weight	2834.08
Temperature	273(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c No.13
a	31.393(9) Å
b	4.1622(1) Å
c	32.067(9) Å
β	117.68°
V	3710.4(2) Å ³
Z	4
Density	5.073 mg/m ³
F(000)	4696
Crystal size	0.2x0.2x0.4 mm ³
Independent reflections	8913 [R(int) = 0.1400]
Goodness-of-fit on F ²	1.068
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.1241, wR2 = 0.3274
$R1 = \frac{\sum F_0 - F_c }{\sum F_0 } \quad wR2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right\}^{1/2}$	

其結構在分析時因之前單晶繞射便已得知的晶系來做結構上的模擬，而由程式計算出之系統相消(systematic absence)選擇出最好之空間群 P2₁/c。由繞射影像數據中可以看到，其晶體並不是一個很純的單晶，而是由兩種以上的多晶所組成，由 RLATT 軟體中可看到有兩個以上晶體的繞射點以非常貼近的方式結合在一起，因此利用 Gemini 軟體將其晶體繞射點做一個初步的區分後才將結果放入 SHELXTL 軟體處理。在 SHELXTL 軟體中利用直接法得到一初始原子位置模型，精算後 R₁/wR₂ 值 (0.34/0.58) 並不理想，而後經由 atoms 軟體畫出原子位置，如果原子間的距離小於共價半徑或原子鍵結的位置不合理時，則刪除不合理之原子，再經過數次的精算後，可得到一個較佳的 R₁/wR₂ 值 (0.124/0.327)，

此精算之模型並不包含非均向之熱參數(anisotropic thermal parameter)。

最終的可能原子組成為 $\text{Sn}_{10}\text{Bi}_{18}\text{Se}_{37}$ 。

表 2、原子位置與熱參數 $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor

atoms	x	y	z	$U(\text{eq})(\text{Å}^3 \cdot 10^3)$
Bi(1)	0.4477(1)	0.2558(8)	0.2796(1)	10
Bi(2)	0.3185(1)	-0.2448(8)	0.2055(1)	10
Bi(3)	0.2975(1)	-0.7477(8)	0.0731(1)	10
Bi(4)	0.1874(1)	-0.7475(8)	0.1273(1)	10
Bi(5)	0.1720(1)	-0.2480(8)	-0.0043(1)	10
Bi(6)	0.4242(1)	-1.2423(8)	0.1454(1)	10
Bi(7)	0.0456(1)	-0.7473(7)	-0.0871(1)	10
Bi(8)	0.0636(1)	-0.2489(10)	0.0463(1)	10
Sn(9)	0.2383(1)	-0.7459(7)	0.3059(1)	10
Sn(10)	0.4511(1)	-0.2602(9)	0.5140(1)	10
Sn(11)	0.1350(1)	-0.2456(7)	0.3316(1)	10
Sn(12)	0.0747(1)	-0.7463(9)	0.1965(1)	10
Sn(13)	0.3946(1)	-0.7511(1)	0.3849(1)	18(1)
Sn(14)	0.2979(1)	-1.2511(1)	0.4304(1)	11(1)
Se(15)	0.3462(1)	-1.2433(2)	0.0511(1)	10(1)
Se(16)	0.2233(1)	-0.7466(2)	-0.0216(1)	8(1)
Se(17)	0.1168(1)	-0.7495(2)	0.0233(1)	8(1)
Se(18)	0.2446(1)	-0.2455(2)	0.1030(1)	9(1)
Se(19)	0.3984(1)	-0.2426(2)	0.3012(1)	7(1)
Se(20)	0.5261(1)	0.2595(2)	0.3750(1)	8(1)
Se(21)	0.5	-0.2410(2)	0.25	6(1)
Se(22)	0.4713(1)	-0.2459(2)	0.4402(1)	10(1)
Se(23)	0.3725(1)	0.2610(2)	0.1773(1)	6(1)
Se(24)	-0.0126(2)	-0.2490(2)	-0.0690(2)	18(1)
Se(25)	0.0721(1)	-0.7430(2)	0.2815(1)	6(1)
Se(26)	0.2661(1)	-0.7367(28)	0.2234(1)	8(1)
Se(27)	0.1642(1)	-0.2486(2)	0.2632(1)	8(1)
Se(28)	0.3149(1)	-1.2467(2)	0.3527(1)	9(1)
Se(29)	0.3799(1)	-0.7508(2)	0.4620(1)	10(1)
Se(30)	0.1329(1)	-0.2481(2)	0.1421(1)	8(1)
Se(31)	0.1042(1)	-0.2523(2)	-0.0987(1)	7(1)
Se(32)	0.2249(1)	-0.7445(2)	0.3842(1)	6(1)
Se(33)	-0.0103(1)	-0.7542(2)	-0.1833(1)	8(1)

表 3、各陽離子原子與陰離子之鍵長(Å)

Bi1		Distance(Å)	Bi5			Bi8		distance
1	SE19	2.887(8)	1	SE16	2.828(9)	1	SE17	2.962(6)
2	SE19	2.846(1)	2	SE16	2.855(7)	2	SE17	2.962(9)
3	SE20	2.891(5)	3	SE17	3.099(4)	3	SE24	2.915(4)
4	SE21	3.087(1)	4	SE17	3.085(6)	4	SE24	2.928(3)
5	SE21	3.038(4)	5	SE18	3.118(9)	5	SE30	2.818(4)
6	SE23	3.020(8)	6	SE31	2.769(3)		average	2.917(5)
	average	2.962(1)		average	2.959(6)	Sn11		
Bi2			Bi6			1	SE25	2.818(8)
1	SE18	3.016(5)	1	SE15	2.876(9)	2	SE25	2.806(2)
2	SE19	2.918(2)	2	SE20	2.852(1)	3	SE27	2.740(1)
3	SE23	3.053(2)	3	SE20	2.849(9)		average	2.788(3)
4	SE23	3.082(8)	4	SE21	3.080(7)	Sn12		
5	SE26	2.857(7)	5	SE23	3.089(5)	1	SE22	3.034(7)
6	SE26	2.888(1)	6	SE23	3.099(3)	2	SE22	3.045(8)
	average	2.969(4)		average	2.974(7)	3	SE28	3.043(6)
Bi3			Bi7			4	SE28	3.065(5)
1	SE15	2.865(8)	1	SE17	3.187(6)	5	SE29	2.720(6)
2	SE15	2.837(3)	2	SE24	3.006(5)		average	2.982(1)
3	SE16	2.839(1)	3	SE24	2.988(9)	Sn13		
4	SE18	3.079(2)	4	SE31	2.942(8)	1	SE28	2.773(9)
5	SE18	3.087(9)	5	SE31	2.894(5)	2	SE29	3.088(5)
6	SE23	3.071(3)	6	SE33	2.762(8)	3	SE29	3.092(9)
	average	2.963(4)		average	2.963(9)	4	SE32	2.912(1)
Bi4			Sn9			5	SE32	2.965(2)
2	SE18	3.058(8)	2	SE27	2.947(3)		average	2.966(5)
3	SE18	3.079(1)	3	SE27	2.934(1)	Sn14		
4	SE26	2.916(1)	4	SE28	3.003(1)	1	SE25	2.753(4)
5	SE30	2.871(1)	5	SE28	2.997(2)	2	SE33	2.797(2)
6	SE30	2.872(7)	6	SE32	2.725(5)	3	SE33	2.779(8)
	average	2.959(5)		average	2.921(4)		average	2.776(8)
			Sn10					
			1	SE22	2.720(9)			
			2	SE22	3.007(4)			
			3	SE22	3.028(3)			
			4	SE29	2.934(2)			
			5	SE29	2.950(6)			
				average	2.928(3)			

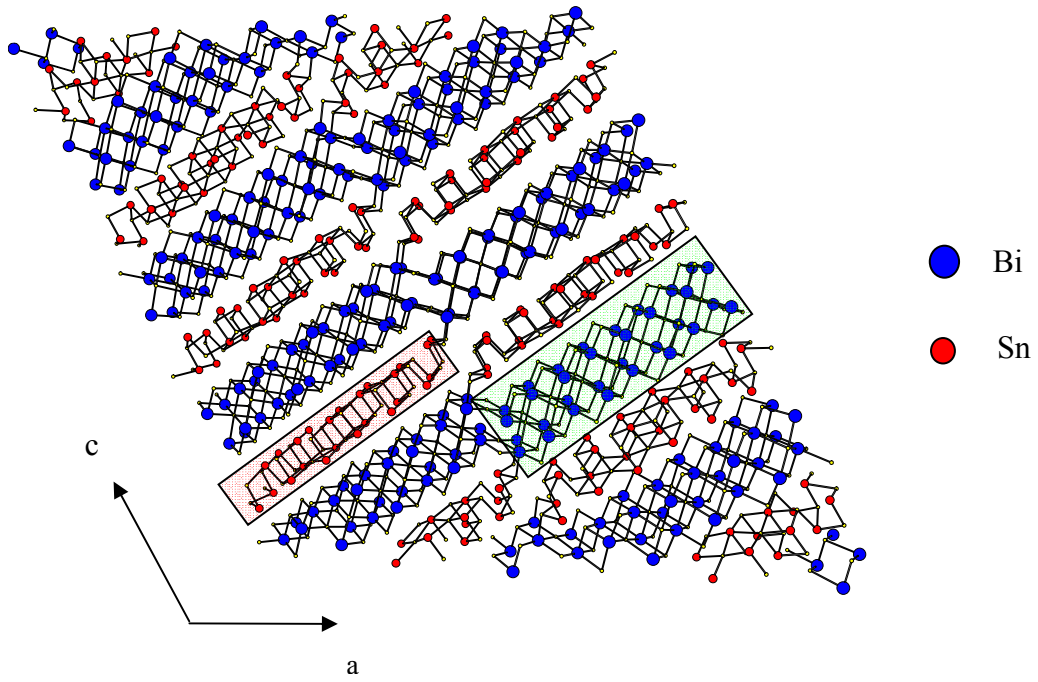


圖 30、 $\text{Bi}_{18}\text{Sn}_{10}\text{Se}_{37}$ 之透視圖

圖 30 為 $\text{Bi}_{18}\text{Sn}_{10}\text{Se}_{37}$ 沿 $[010]$ 方向之透視圖，由圖 30 中可看出此結構模型和 Mercuri G. Kanatzidis 在 2003 年所提到的 $\text{CsSnBi}_9\text{Se}_{15}$ 之結構^[82](圖 31)具有相似之 Bi-Se 與 Sn-Se 區塊，從兩圖中比較後可以發現，這類的結構均由 NaCl^{100} 和 $\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{NaCl}^{111})$ 的兩種類型所組成(圖 32、圖 33)，其主要的差別在於區塊大小型式與空間多填充了一個 Cs 原子。

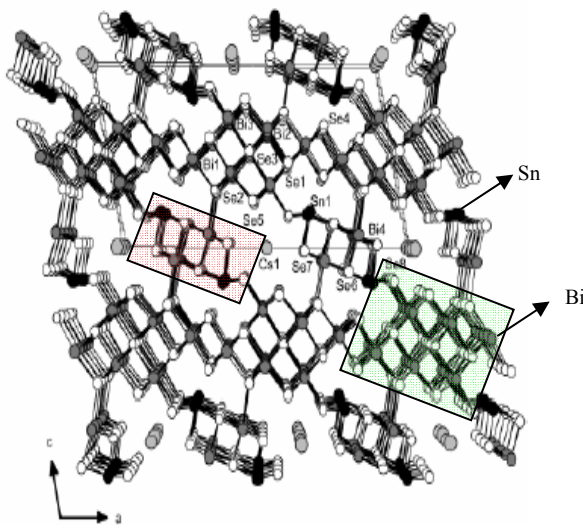


圖 31、2003 年 $\text{CsSnBi}_9\text{Se}_{15}$ 之結構



圖 32、 NaCl^{100} distorted 結構

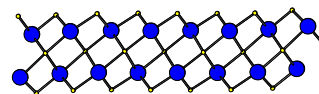


圖 33、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{NaCl}^{111})$ 結構

$\text{Bi}_{18}\text{Sn}_{10}\text{Se}_{37}$ 與 $\text{CsSnBi}_9\text{Se}_{15}$ 兩者間的結構因些微的差異而有所不同，因原子排列傾斜度不同， $\text{Bi}_{18}\text{Sn}_{10}\text{Se}_{37}$ 結構中階梯間的空隙並沒有 $\text{CsSnBi}_9\text{Se}_{15}$ 結構來的大，因此能否填入陽離子是一個很大的考量。而 $\text{Bi}(1)\sim\text{Bi}(8)$ 原子和各陰離子之平均鍵結長度約為 $2.96(7)\text{\AA}$ ，Bi 以六配位 Octahedral 的方式鍵結，這樣的鍵結形式如 1997 年 Kanatzidis 提出的 $\text{K}_2\text{Bi}_8\text{Se}_{13}$ ^[83]，其 Bi 也有以 Octahedral 鍵結六配位的結構，如圖 34，鍵長也約在 $2.9(4)\text{\AA}$ ，因此假設 $\text{Bi}_{18}\text{Sn}_{10}\text{Se}_{37}$ 中 Bi 位置鍵結長度是合理的。 $\text{Sn}(9)\sim\text{Sn}(14)$ 原子和各陰離子之平均鍵結長度為 $2.92(6)\text{\AA}$ ，其連結陰離子為五配位數，其鍵結除了和 $\text{K}_2\text{Bi}_8\text{Se}_{13}$ 相似外，1985 年 Smith P K 等人提出的 SnSb_2Se_4 中 Sn 也具有同樣型式的五配位^[84] 如圖 35，因此假設其 $\text{Sn}(9)\sim\text{Sn}(14)$ 位置鍵結的情況是合理的。

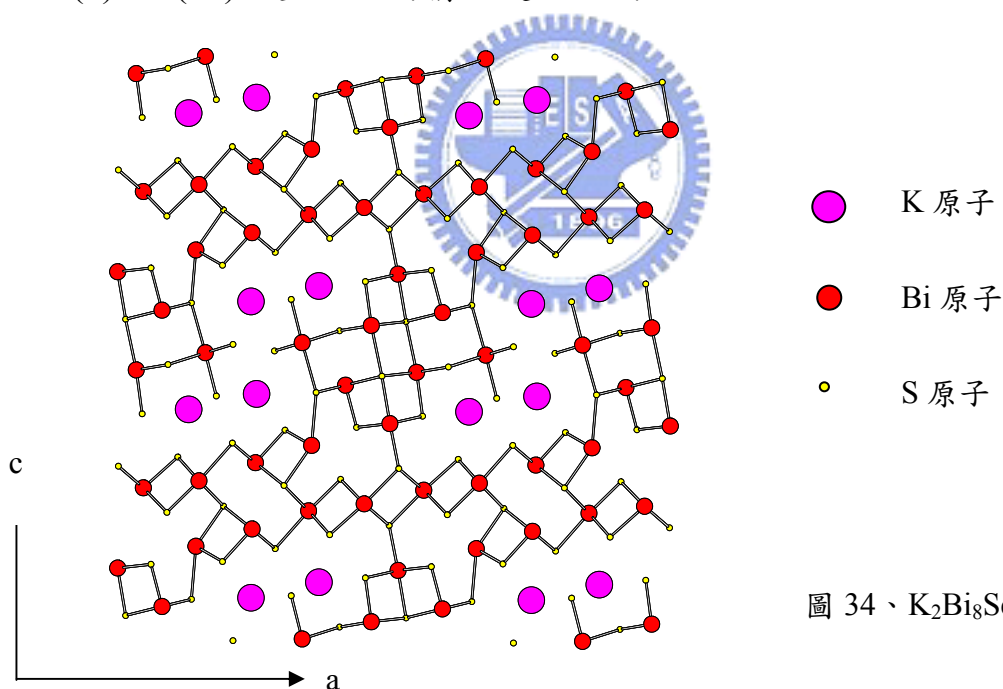


圖 34、 $\text{K}_2\text{Bi}_8\text{Se}_{13}$ 之結構

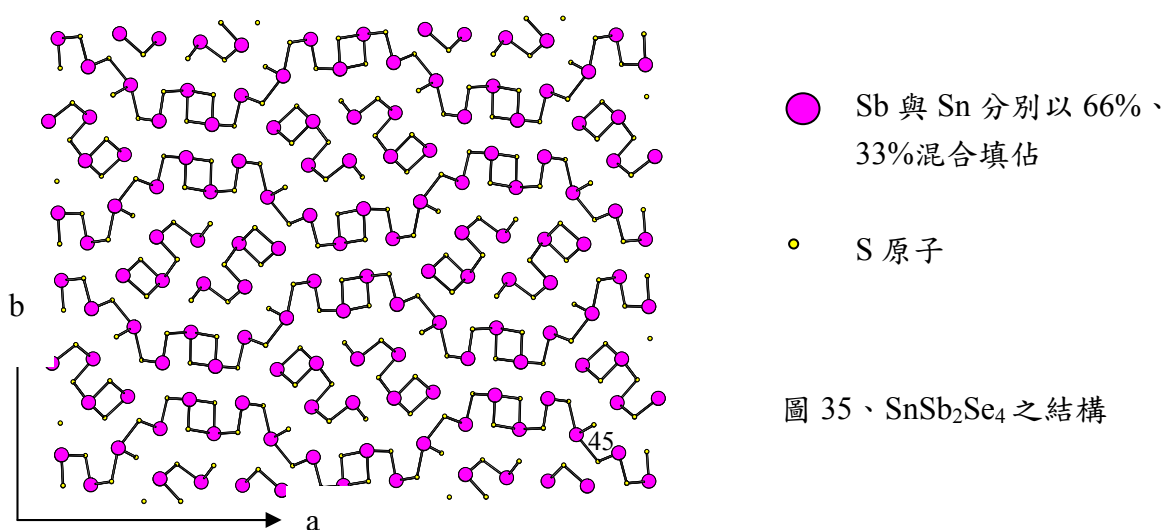
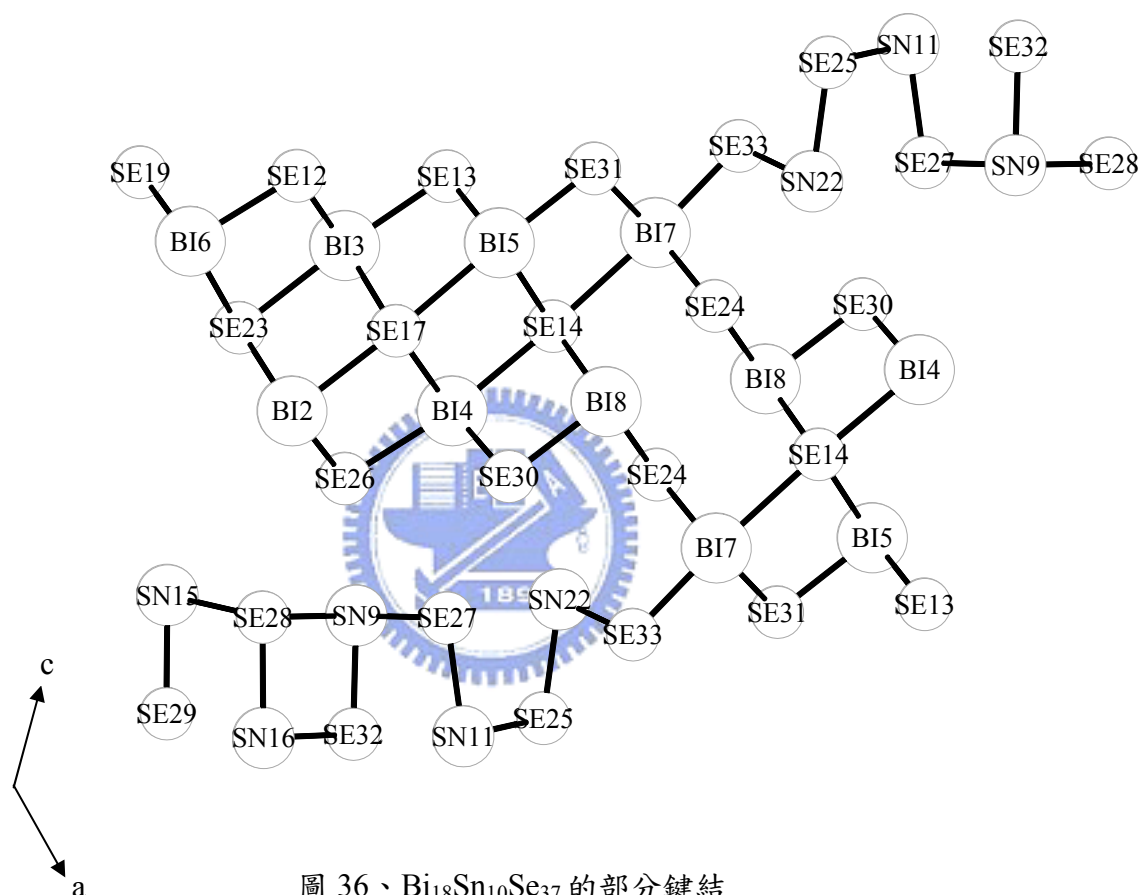


圖 35、 SnSb_2Se_4 之結構

詳細的 Bi 與 Sn 位置的環境由圖 36 的部分鍵結來觀察說明，Bi(8)只有五配位，因 Bi(8)和 Se(24)距離有 3.327 Å，大於 Bi+Se 之凡得瓦半徑，可以合理假設此兩原子間並無金屬鍵結或部分鍵結。而 Sn(14)-Se(27)和、Sn(11)-Se(32)鍵長分別為：3.3443 Å、3.257 Å，所以以此同樣的分析此兩 Sn-Se 間並無金屬鍵結或部分鍵結。



由於單晶的品質並不是很好，所以在結構分析時一些位子在計算時採用混合填佔(mix occupy)的方式，以電荷平衡的模型得到一個 Bi₁₈Sn₁₀Se₃₇ 的比例。參考其他的相關文獻可以確定的是結構位置大致上是沒錯的，但各個原子位置所混合填佔的比例目前無法精確的得知，故希望能從粉末繞射來反推較精確的圖譜。

3-1-2 Bi-Sn-Se 系統純化：

圖 37(a)為最原始所配製的元素比例 $\text{Bi}_5\text{Sn}_6\text{Se}_{14}$ 800°C 燒結 12 小時之實驗粉末繞射圖譜，圖 37(b)為理論原子結構所模擬計算出來的理論圖譜，而圖 37(c)則為以 $\text{Bi}_{18}\text{Sn}_{10}\text{Se}_{37}$ 的比例 800°C 燒結 12 小時。由圖中可以發現， $\text{Bi}_5\text{Sn}_6\text{Se}_{14}$ 的圖譜和理論計算出來的結果非常的不相同，甚至由 $\text{Bi}_{18}\text{Sn}_{10}\text{Se}_{37}$ 的比例所做出來的粉末圖譜和理論計算所做出來的圖差異性也非常的大，而多出來的繞射峰在資料庫的比對上也找不到相對應的已知化合物，燒結出來的產物中可能有兩種以上的未知相。

粉末繞射圖的結果顯示在 $\text{Bi}_{18}\text{Sn}_{10}\text{Se}_{37}$ 的比例中可能含有極為相近比例的未知化合物摻雜在之中，因此在降溫的過程中造成了兩個或兩個以上的未知相的形成。因此在實驗中做了幾個極細微的調整，圖 38(a)、(b)、(c)為 $\text{Bi}_{18.13}\text{Sn}_{9.81}\text{Se}_{37}$ 、 $\text{Bi}_{16.65}\text{Sn}_{11.47}\text{Se}_{37}$ 、 $\text{Bi}_{17.02}\text{Sn}_{11.47}\text{Se}_{37}$ ，燒結至 800°C 12 小時後急速降溫，同樣的比例緩慢降溫實驗也有進行。結果並沒有特別明顯的變化，反而是有些繞射峰有些消失了，由此得知似乎略微變動比例並沒有對純化有太大的效果。

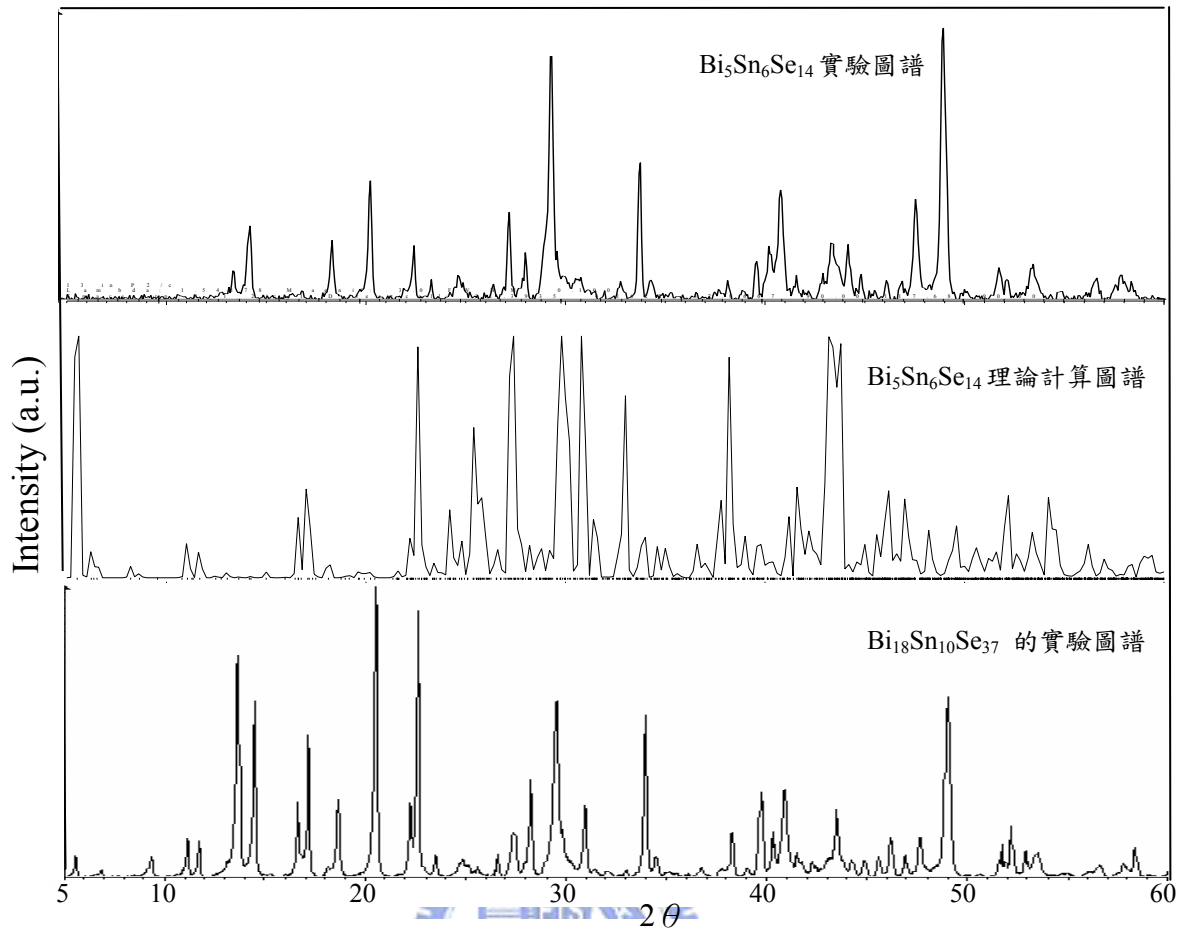


圖 37、(a) $\text{Bi}_5\text{Sn}_6\text{Se}_{14}$ 實驗圖譜(b) $\text{Bi}_5\text{Sn}_6\text{Se}_{14}$ 理論計算圖譜(c) $\text{Bi}_{18}\text{Sn}_{10}\text{Se}_{37}$ 實驗圖譜。

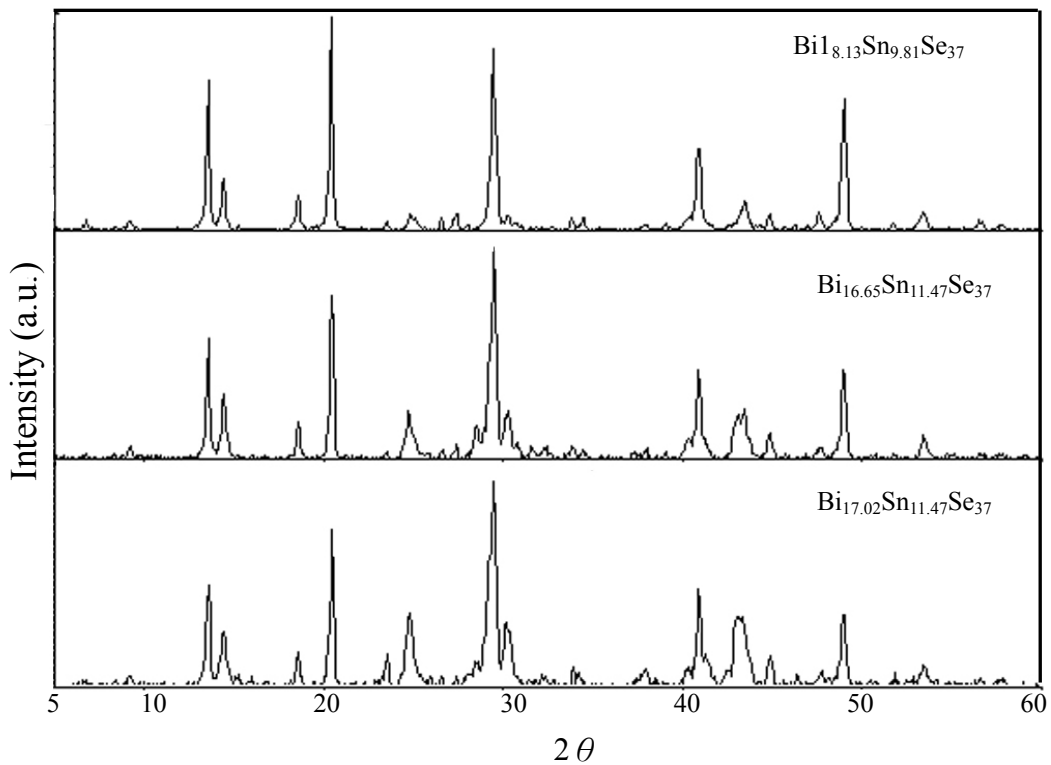


圖 38、(a)、(b)、(c)為 $\text{Bi}_{18.13}\text{Sn}_{9.81}\text{Se}_{37}$ 、 $\text{Bi}_{16.65}\text{Sn}_{11.47}\text{Se}_{37}$ 、 $\text{Bi}_{17.02}\text{Sn}_{11.47}\text{Se}_{37}$ ，
燒結至 800°C 12 小時後急速降溫的圖譜

為了再次確認產物中的不純物，因此將 $\text{Bi}_{18}\text{Sn}_{10}\text{Se}_{37}$ 800°C 12 小時的產物做了熱差分析(DTA)的實驗，實驗結果由圖 39 所示，由圖 39 可以看出由 700°C 到 800°C 的溫度梯度間，有四個甚至四個以上的熔點變化，由此確實可以得知，此比例的燒結是含有兩個以上化合物的產物，只要能抓準熔點的位置急速降溫便有機會分離出四個化合物。

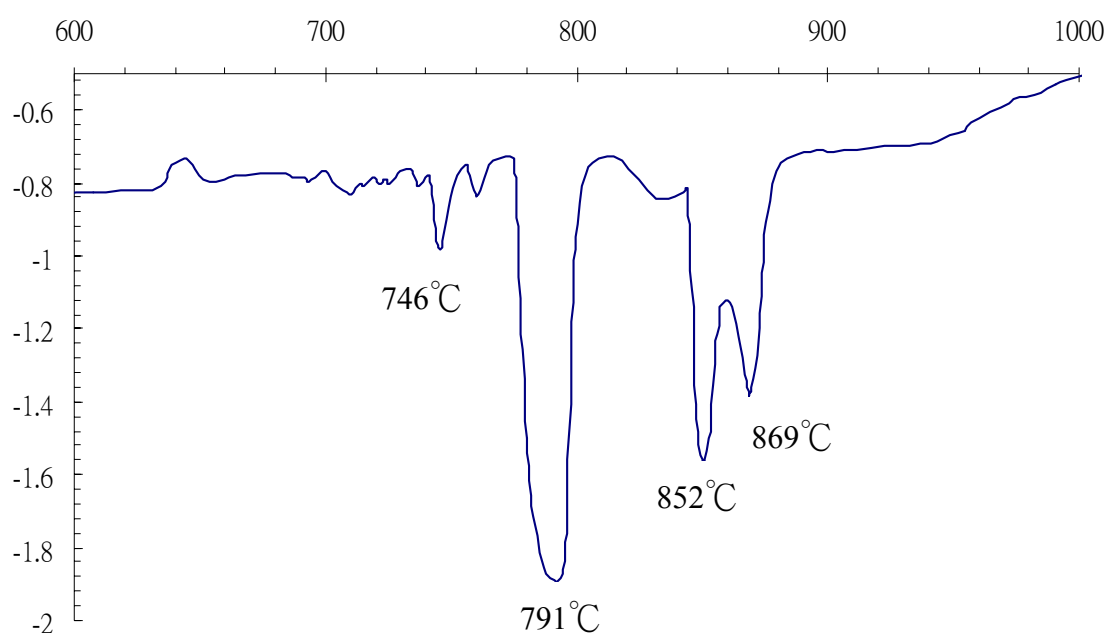


圖 39、 $\text{Bi}_{18}\text{Sn}_{10}\text{Se}_{37}$ 800°C 12 小時的熱差分析(DTA)實驗