

3-2. Ag-Sn-Bi-S 四元系統：

3-2-1. Ag-Sn-Bi-S 系統晶體結構分析：

本實驗合成出一個新穎的化合物 $\text{AgSnBi}_3\text{S}_6$ ，其構想來源是從 $\text{AgPb}_4\text{Sb}_4\text{S}_{10}$ [85]，本實驗是將 Pb 與 Sb 以 Sn 與 Bi 取代，以 $\text{AgSn}_4\text{Bi}_4\text{S}_{10}$ 的比例 800°C 的溫度燒結 12 小時。其整體燒結出來的顏色為塊狀的銀白色，經由研玻璃磨碎後取其中一小塊菱形碎片，黏置於 fiber 上。經由實驗室的單晶繞射儀初步分析其晶胞為：

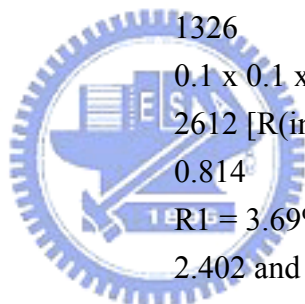
$a=4.056(4), b=13.303(3), c=20.109(6)$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 晶系為 orthorhombic。

在單晶結構之分析中，利用 SHELXTL 軟體分析其繞射點之數據，由系統相消 (systematic absence) 之模型中得知 $\text{Pna}2_1$ 可得到最好之空間群，故選用此空間群為模型的起始。而利用直接法獲得初步的模型，起初得到的 R 值為 0.207，並不是非常理想，將其結果放入 atoms 軟體畫出原子位置，如果原子間的距離小於兩原子之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。精算的結果發現，有些位置的電子密度比 Bi 小，卻又比 Sn 或 Ag 大，由此可以得知，某些部分的空間有混合填充的情形，將此列入計算的條件後再次精算，得到最後的結果， $R1/wR2$ 值可以降到 3.69%/10.67%，得到一個最佳的結果。

表 4、表 5、表 6、表 7 分別詳細的說明 CCD 晶體數據的收集分析、各原子位置、原子間鍵結的距離與熱振動參數等。

表 4、晶體數據

Empirical formula	AgSnBi ₃ S ₆
Formula weight	1045.86
Temperature	273(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pna2 ₁ (No.33)
a	20.086(11) Å
b	b = 13.310(7) Å
c	c = 4.054(2) Å
Volume	1083.7(10) Å ³
Z	4
Density (calculated)	4.808 mg/m ³
Absorption coefficient	40.267 mm ⁻¹
F(000)	1326
Crystal size	0.1 x 0.1 x 0.3 mm ³
Independent reflections	2612 [R(int) = 0.0293]
Goodness-of-fit on F ²	0.814
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 3.69%, wR2 = 10.67%
Largest diff. peak and hole	2.402 and -2.623 e.Å ⁻³



$$R1 = \frac{\sum || F_0 | - | F_c ||}{\sum | F_0 |} \quad wR2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

表 5、原子位置與熱參數 $U(eq)$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor

原子	x	y	z	sof	$U(eq)*10^3$
Bi(1)	0.4497(1)	0.8865(1)	0.2276(5)	0.4	17(1)
Ag(1)	0.4497(1)	0.8865(1)	0.2276(5)	0.6	17(1)
Bi(2)	0.3617(1)	0.6651(1)	-0.2716(5)	0.265	22(1)
Ag(2)	0.3617(1)	0.6651(1)	-0.2716(5)	0.735	22(1)
Sn(3)	0.6296(1)	0.8342(1)	-0.2687(7)		26(1)
Sn(4)	0.4501(1)	0.3919(1)	-0.2691(8)		21(1)
S(6)	0.3316(1)	0.7978(2)	0.2160(20)		31(1)
S(7)	0.5916(2)	0.9872(2)	0.2190(30)		40(1)
S(8)	0.2454(1)	0.5727(2)	-0.2930(20)		34(1)
S(9)	0.3922(2)	0.5123(2)	0.2230(20)		40(1)
S(10)	0.6621(1)	0.7019(2)	0.2170(20)		32(1)
S(11)	0.4990(1)	0.7429(2)	0.7170(30)		41(1)
Sn(5)	0.2427(13)	0.4401(4)	-0.7520(20)	0.341	35(3)
Sn(6)	0.2667(3)	0.4341(4)	-0.7776(16)	0.659	25(1)

表 7、各原子之非均向熱參數

	$U_{11}*10^3$	$U_{22}*10^3$	$U_{33}*10^3$	$U_{23}*10^3$	$U_{13}*10^3$	$U_{12}*10^3$
Bi(1)	23(1)	14(1)	14(1)	-1(1)	-1(1)	1(1)
Ag(1)	23(1)	14(1)	14(1)	-1(1)	-1(1)	1(1)
Bi(2)	28(1)	20(1)	17(1)	0(1)	3(1)	2(1)
Ag(2)	28(1)	20(1)	17(1)	0(1)	3(1)	2(1)
Sn(4)	31(1)	26(1)	22(1)	0(1)	3(1)	3(1)
Sn(5)	25(1)	20(1)	17(1)	-2(1)	-2(1)	0(1)
S(6)	34(1)	28(1)	32(1)	5(3)	8(3)	2(1)
S(7)	59(2)	31(1)	30(1)	5(4)	13(4)	12(1)
S(8)	51(2)	31(1)	20(2)	7(2)	4(3)	0(1)
S(9)	59(2)	29(1)	33(1)	-3(4)	-15(4)	6(1)
S(10)	36(1)	30(1)	30(1)	1(4)	-2(3)	3(1)
S(11)	49(2)	47(2)	26(2)	2(5)	0(4)	18(1)
Sn(6)	60(7)	30(1)	15(3)	-6(2)	-2(3)	8(2)
Sn(5)	23(1)	23(1)	28(1)	2(2)	6(2)	-8(1)

表 6、各陽離子原子與陰離子之鍵長(Å)

Bi1/Ag			Distance	Sn4			Distance
1	S6	2.650(1)		1	S9	2.857(8)	
2	S7	3.151(3)		2	S9	2.809(6)	
3	S7	2.786(9)		3	S9	3.416(1)	
4	S7	2.735(8)		4	S10	2.575(2)	
5	S11	2.984(5)		5	S11	2.932(8)	
6	S11	2.928(2)		6	S11	2.856(4)	
	average	2.872(8)			average	2.806(4)	
Bi2/Ag			Distance	Sn5			Distance
1	S6	2.792(2)		1	S6	3.376(8)	
2	S6	2.718(6)		2	S6	3.345(8)	
3	S8	2.640(7)		3	S8	2.821(3)	
4	S9	2.951(8)		4	S8	2.727(1)	
5	S9	2.919(4)		5	S9	2.726(6)	
6	S11	2.947(1)		6	S10	3.085(4)	
	average	2.828(3)		7	S10	3.056(1)	
					average	2.758(3)	
Sn3			Distance				
1	S7	3.006(8)					
2	S7	2.938(6)					
3	S8	2.636(7)					
4	S10	2.806(7)					
5	S10	2.721(1)					
6	S11	2.892(1)					
	average	2.833(6)					



單晶數據分析後所得之結果顯示 Ag-Sn-Bi-S 結構與 $\text{AgPbBi}_3\text{S}_6$ 大致相同，假設其分子式為 $\text{AgSnBi}_3\text{S}_6$ ，與原式 $\text{AgSn}_4\text{Bi}_4\text{S}_{10}$ 有蠻大的差距。 $\text{AgPbBi}_3\text{S}_6$ 為 1993 年 Bente K 等人在礦石中所發現^[86]，其空間群為 Cmcm ，另有一類似已知化合物其分子式為 $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 於 1987 年由 Sawada H 等人發表^[87](圖 42)， $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 晶格大小、鍵結情形和 $\text{AgPbBi}_3\text{S}_6$ 看起來不相，因此在這之後對 $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 並不作詳細的探討。而 $\text{AgSnBi}_3\text{S}_6$ 、 $\text{AgPbBi}_3\text{S}_6$ 之結構列於圖 40、圖 41，畫框處為結構上列為之不同。

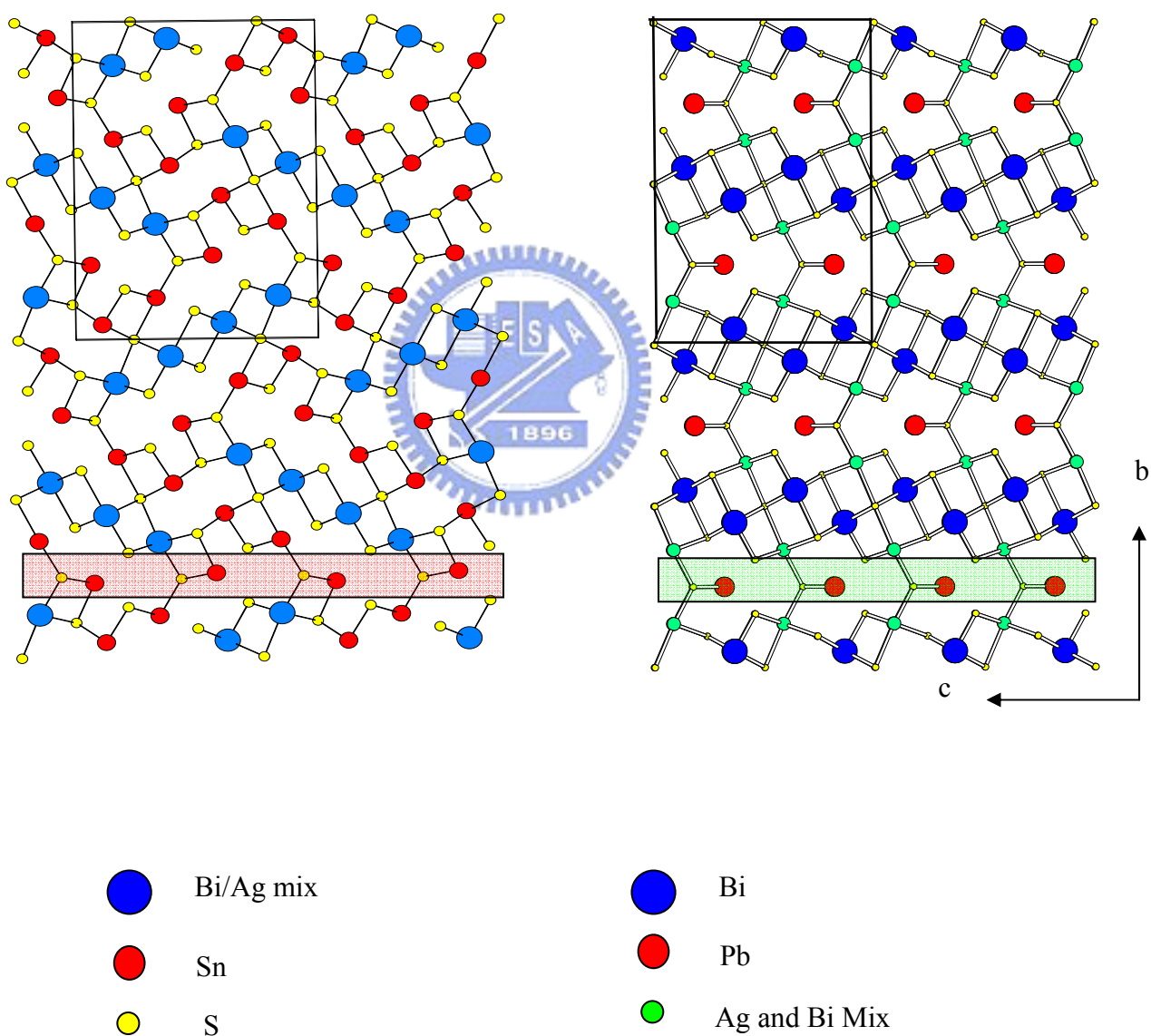


圖 40、 $\text{AgSnBi}_3\text{S}_6$ 之 $\text{Pna}2_1$ 結構

圖 41、 $\text{AgPbBi}_3\text{S}_6$ 之 Cmcm 結構

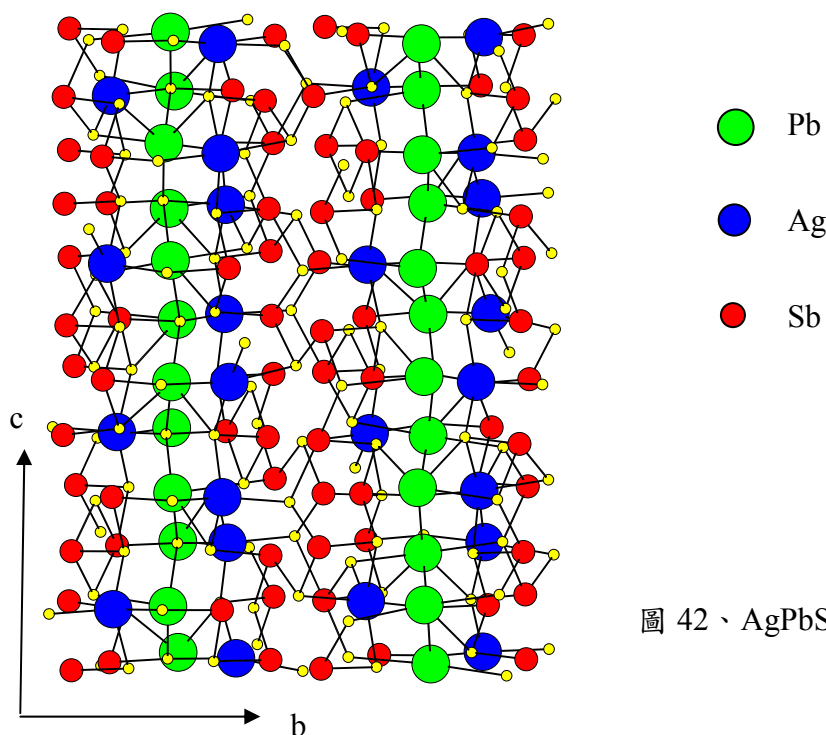


圖 42、 $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 之 $\text{Pn}2_1a$ 結構

圖 40 和圖 41 其大致結構是相同的，其主要的差異在於 $\text{AgSnBi}_3\text{S}_6$ 在晶格中的對稱性為 Primitive， $\text{AgPbBi}_3\text{S}_6$ 在晶格中的對稱性為 C-center。由圖 40 可看到 $\text{AgSnBi}_3\text{S}_6$ 的 c 軸方向有一個 180° 的滑面，沒有鏡面；而圖 41 則可看到 $\text{AgPbBi}_3\text{S}_6$ 一鏡面與一滑面。

雖為非常略微的差異，但 $\text{AgPbBi}_3\text{S}_6$ 的對稱性的確比 $\text{AgSnBi}_3\text{S}_6$ 高些，由圖 43 看見粉末繞射圖譜大部分繞射峰的位置都差不多，所以假設兩空間群之結構差異的確不大。在 $\text{AgSnBi}_3\text{S}_6$ 結構解析時，若套用 Cmc 的對稱性來當做起始模型，C-center 在 hkl 的消光條件為： $h+k=2n$ 由表 8 得知此晶格是不合理的，而套用 $\text{Pna}2_1$ 的空間群則可得到較合理的消光條件。因 $\text{AgSnBi}_3\text{S}_6$ 的晶體結構以 Cmc 的空間群解釋有一些問題(表 8)，故由實驗中推測 $\text{AgPbBi}_3\text{S}_6$ 的空間群或許與 $\text{AgPbBi}_3\text{S}_6$ 相同，即 $\text{Pna}2_1$ ，此假設必須再做實驗確認。

表 8、選擇 C-center 之模型消光條件

Lattice exceptions :	P	A	B	C	I	F
N(total)	0	4791	4801	4828	4803	7210
N(int>3sigma)	0	3535	3519	3162	3644	5144
mean intensity	0	189.1	189.5	23.7	189.3	188.3
mean int/sigma	0	10.4	10.5	7.4	10.6	9.4

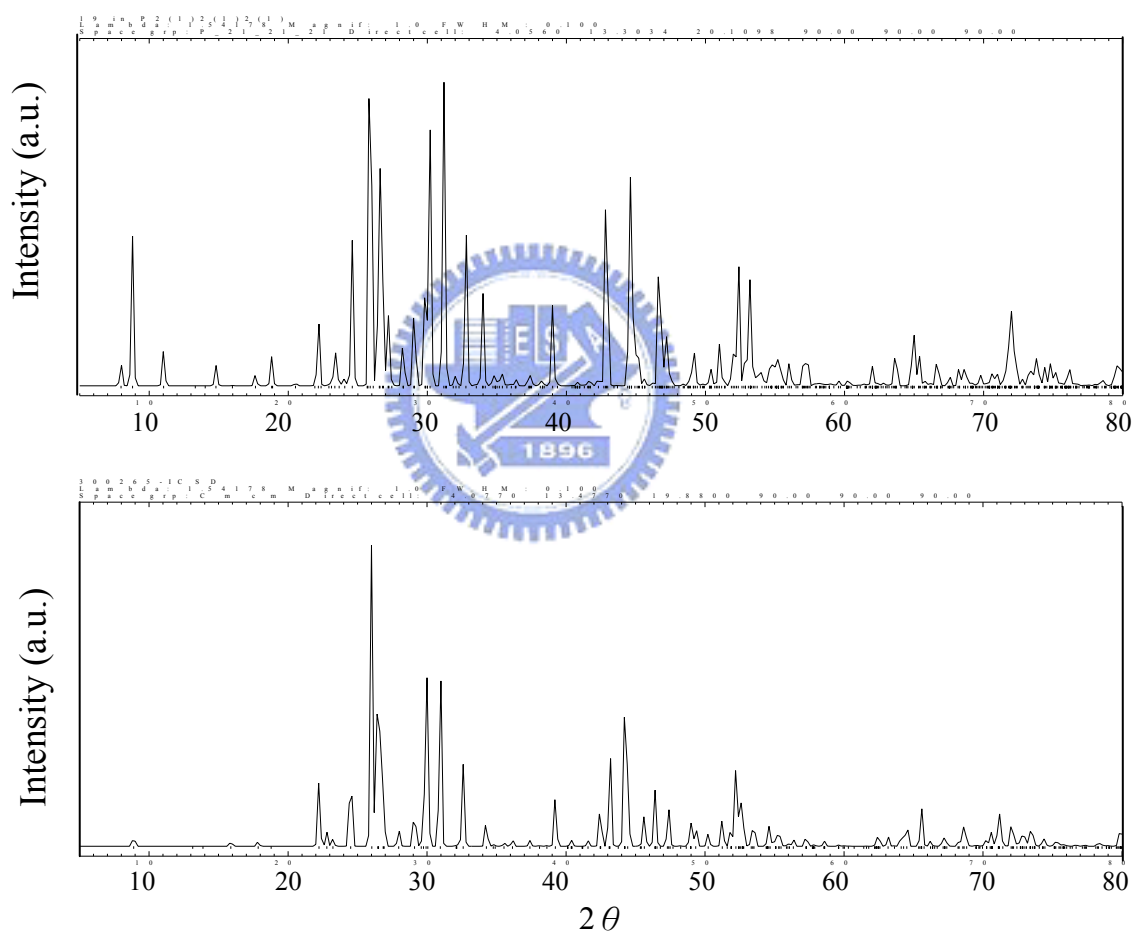


圖 43、上圖為 $\text{AgSnBi}_3\text{S}_6$ 之理論計算粉末圖譜，下圖為 $\text{AgPbBi}_3\text{S}_6$ 之理論計算粉末圖譜。

從 $\text{AgSnBi}_3\text{S}_6$ 之鍵結來探討其中各個原子的鍵結情形(圖 44), Bi1/Ag 原子以六配位的方式鍵結, 其鍵長平均等於 $2.872(8) \text{ \AA}$, 如此的配位環境在一些相關化合物是很常見的, 如 AgBiS_2 ^[88] 中混合填佔的 Ag 也是六配位, 其鍵長為 $2.834(6) \text{ \AA}$, 由此得知 Bi1 在這個位置的鍵結和配位是合理的。 Bi2/Ag 也是以六配位的方式鍵結, 鍵長約 $2.828(3) \text{ \AA}$, 這樣的配位和長度都很合理。而 Sn3 是以五配位的方式做鍵結, 其 Sn3-S7 之長度約為 $3.006(3) \text{ \AA}$, 可能有弱的部分的鍵結, 故它的形式也偏向變形的六配位, 其他五個鍵結的平均長度約 $2.833(6) \text{ \AA}$, 屬於合理的 Sn 配位環境。Sn4 的情況和 Sn3 相同也是以五配位的方式鍵結, 其平均鍵長為 $2.806(4) \text{ \AA}$, Sn4-S9 之長度約 $3.416(1) \text{ \AA}$ 。而 Sn5 的環境是三配位, 平均鍵長為 $2.758(3) \text{ \AA}$, Sn5-S10 距離 $3.085(4) \text{ \AA}$, Sn5-S6 距離 $3.345(8) \text{ \AA}$, 可推測 Sn5-S10 可能有部分鍵結。

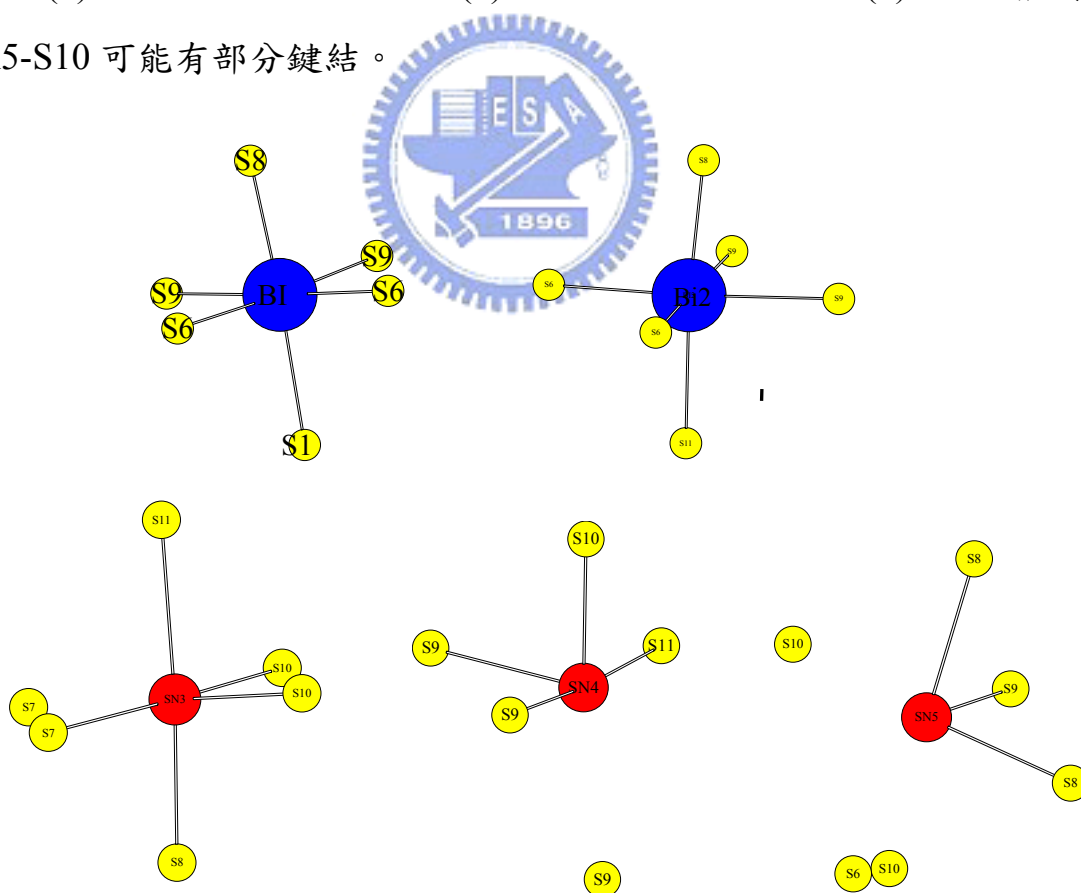


圖 44、 $\text{AgSnBi}_3\text{S}_6$ 之鍵結說明

3-2-2. Ag-Sn-Bi-S 系統純化：

在 $\text{AgPbBi}_3\text{S}_6$ 之結構中，Ag 和 Bi2 是以 50% 的比例混合填佔的(圖 41 所示)，但在 $\text{AgSnBi}_3\text{S}_6$ 的模型中混合填佔的原子位置與 Ag-Pb-Bi-S 不太相同，Ag 和 Bi1、Bi2 以超過 50% 的比例混合填充(表 5 所示)，也就是說 $\text{AgSnBi}_3\text{S}_6$ 與 $\text{AgPbBi}_3\text{S}_6$ 之結構原子位置的差異很大。

在 $\text{AgSnBi}_3\text{S}_6$ 的粉末圖譜的比較上，如果用 $\text{AgSnBi}_3\text{S}_6$ 的比例 800°C 緩慢降溫的方式燒結，則會得到 AgBi_3S_5 和 SnS_2 的混合物(圖 45)，若以 $\text{AgSn}_4\text{Bi}_4\text{S}_{10}$ 的比例 800°C 緩慢降溫，則可得到 $\text{AgSnBi}_3\text{S}_6$ 和些微 SnS 的混合粉末圖(圖 46)，由此可以推測出 $\text{AgSnBi}_3\text{S}_6$ 可能為一亞穩定的產物 (metastable)，可能必須以急速降溫(quench) 的方式來達到純化的效果。

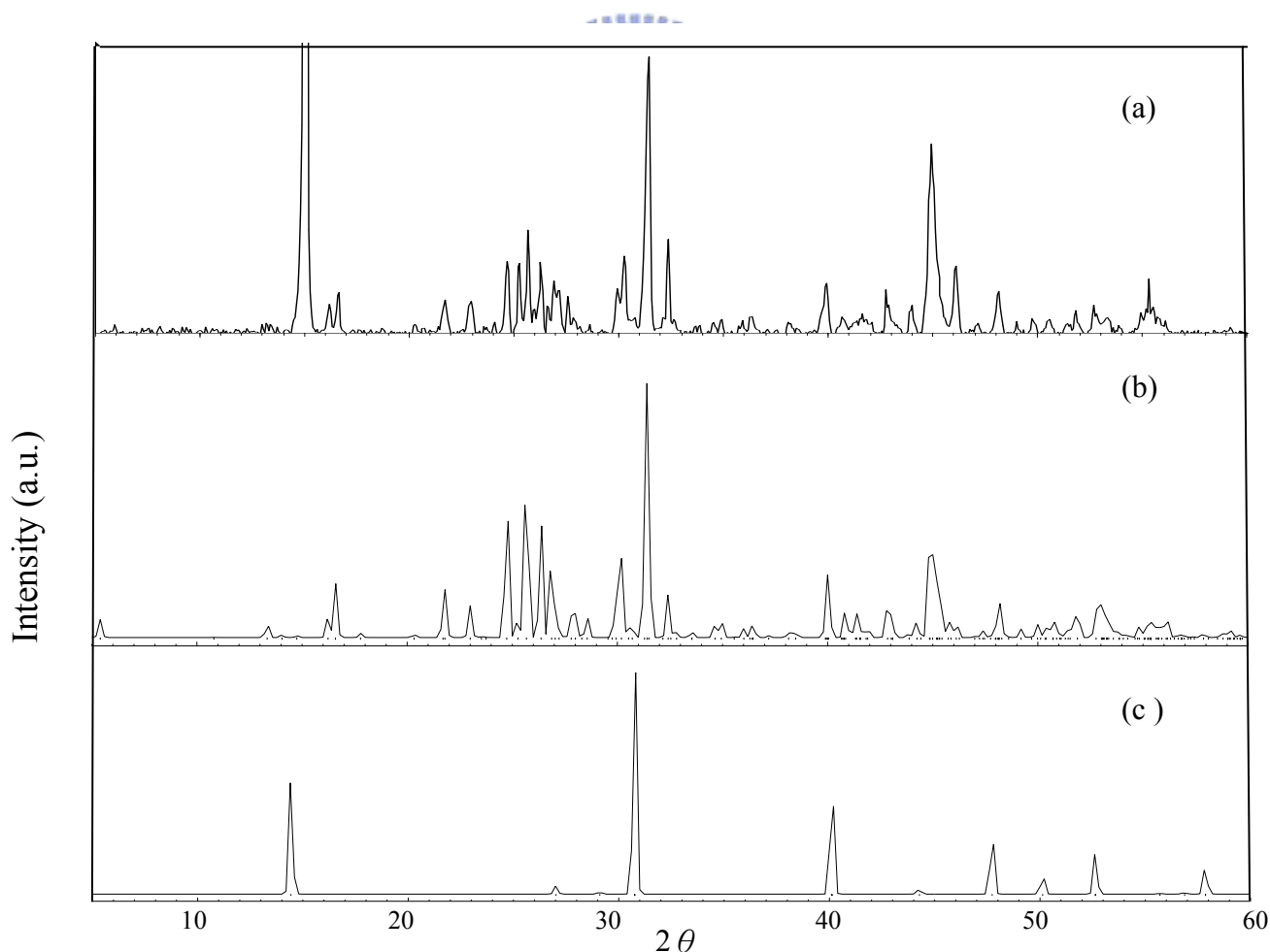


圖 45、(a)為 $\text{AgSnBi}_3\text{S}_6$ 的燒結結果；(b)為 AgBi_3S_5 之理論計算圖譜；(c)為 SnS_2 之理論計算圖譜

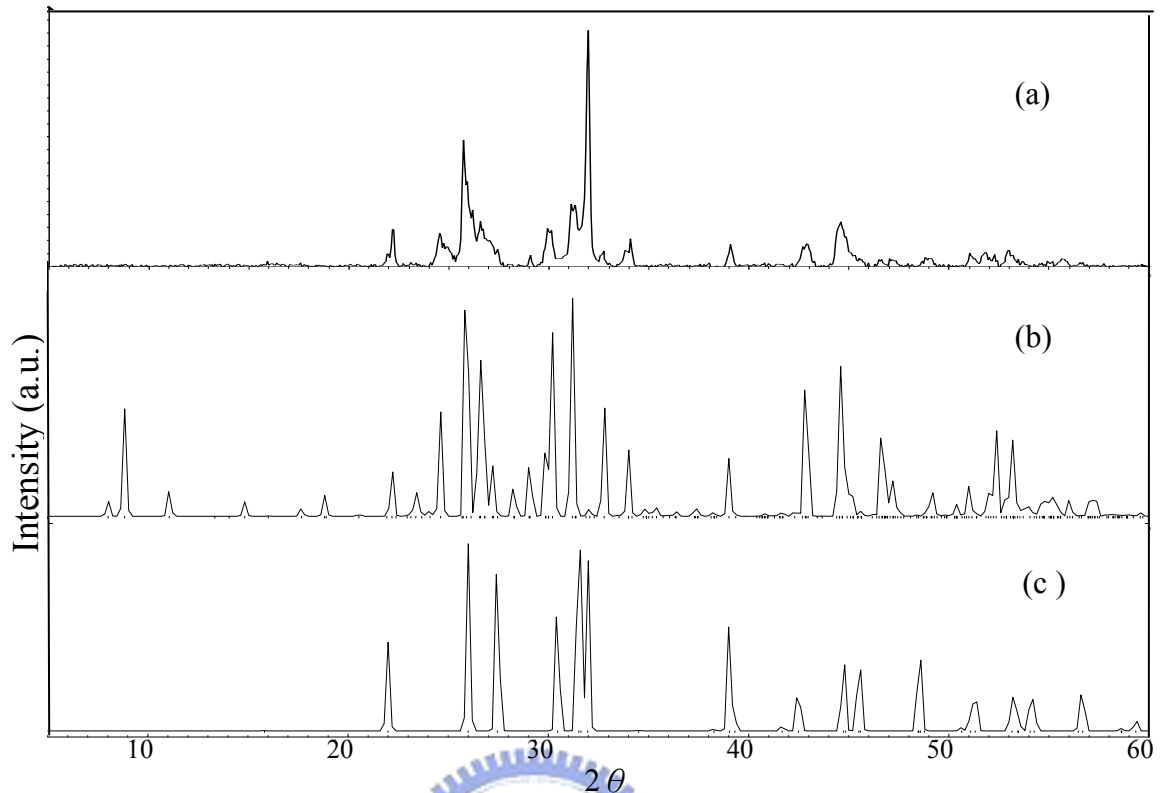


圖 46、(a)為 $\text{AgSn}_4\text{Bi}_4\text{S}_{10}$ 的燒結結果；(b)為 $\text{AgSnBi}_3\text{S}_6$ 之理論計算圖譜；(c)為 SnS 之理論計算圖譜

由上述之結果所以針對 $\text{AgSn}_4\text{Bi}_4\text{S}_{10}$ 所燒結出來的產物 ($\text{AgSnBi}_3\text{S}_6$ 和 SnS) 進行熱差分析 (DTA) 的實驗，藉此希望瞭解此化合物更多的資訊，圖 47 即為實驗之結果。由圖中可以看到 700°C 到 900°C 確實有蠻複雜的變化，也就是說，當燒結 800°C 緩慢降溫時， 835°C 、 780°C 、 739°C 的產物都有可能出現，產物也一定是混合物。由此認知後再來設計接下來的實驗將可能可以做到純化的目的。

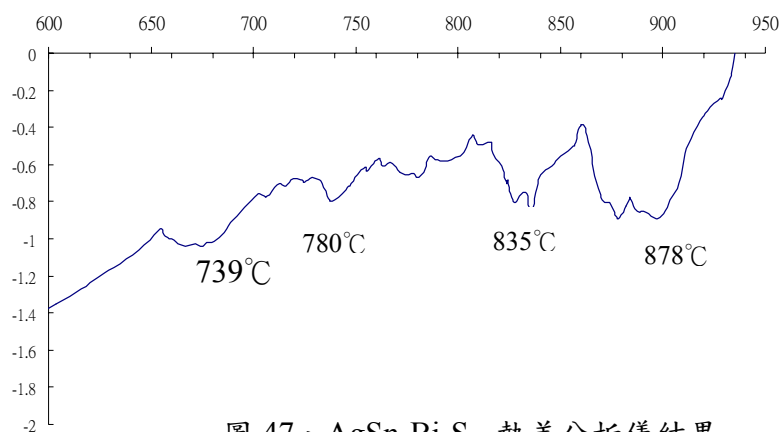


圖 47、 $\text{AgSn}_4\text{Bi}_4\text{S}_{10}$ 熱差分析儀結果

3-2-3. Ag-Sn-Bi-S 系統物性測量：

在 Seebeck 係數的測量中，主要測量的溫度為 304K 到 580K，主要是拿 $\text{AgSnBi}_3\text{S}_6$ 與 $\text{AgPbBi}_3\text{S}_6$ 兩種化合物。對 Ag-Sn-Bi-S 而言，現階段的產物無法得到接近純相，所用的樣品含有少量的 SnS。其結果由圖 48 與 49 所示。由圖中發現， $\text{AgSn}_4\text{Bi}_4\text{S}_{10}$ 的產物數值約可到 $-175\mu\text{V/K}$ ，溫度越高數值越大，其最大值比 Bi_2Te_3 (約 $-260\mu\text{V/K}$) 略小，屬於 n-type 的半導體。 $\text{AgPbBi}_3\text{S}_6$ 所測得的結果約在 $-800\sim-900\mu\text{V/K}$ 之間，溫度改變所產生的變動似乎不大，在 540K 有個不穩定的曲線，推斷可能在此溫度有發生相變化或不純物所造成的結果的緣故。這樣的 Seebeck 結果是一個好的開始，導電度與熱傳導的測量待純相製備之後會有詳盡的量測。

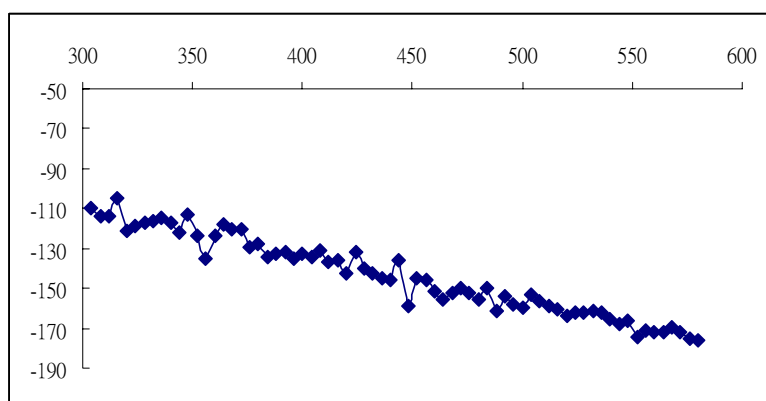


圖 48、 $\text{AgPbBi}_3\text{S}_6$ 之 Seebeck 係數測量

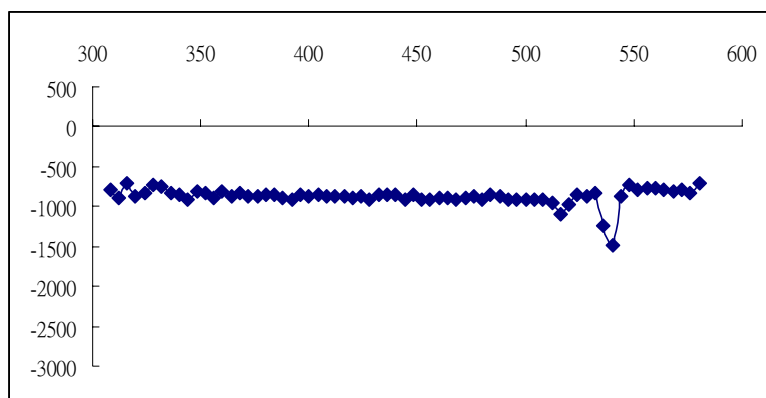


圖 49、 $\text{AgSnBi}_3\text{S}_6$ 之 Seebeck 係數測量

肆、結論

本論文主主要的貢獻為成功的合成出三種新化合物，並對三種化合物做了一系列的分析，目前的研究結果可歸納出下列幾點：

1. TaSnSe_4 由上述實驗中可以大概知道此產物可能是一個新化合物，因所得皆為髮狀針狀物，只要在長晶方面有所突破，即可獲得較大的單晶來分析此化合物的結構，目前目前正在進行有關鹽類長晶的實驗。
2. $\text{Bi}_{18}\text{Sn}_{10}\text{Se}_{37}$ 確定為一未知化合物，目前 R 值是由多晶數據所得到的結果 ($R1/wR2=12.41\% / 32.74\%$)，後續會挑選更好單晶數據來確認。在 DTA 實驗中發現此一比例之化合物中含有一種以上的未知物，因此在溫度的調控，如急速降溫或微調比例等，將很有機會把不同的化合物結晶出來。
3. $\text{AgSnBi}_3\text{S}_6$ 其結構分析結果相當可信， $R1/wR2$ 值為 $3.69\% / 10.67\%$ 。然而在混合填佔的部分是否 Sn 有參與部分的填佔則無法從中得知，Ag 和 Sn 的電子數太相近，模型中填充哪一種結果都差不多，只能從化合物的環境與原子配位鍵結的情形來推斷原子位置的可能性與正確性，在實驗上可藉由將 Ag 原子改成 Cu 原子以合成出 Cu-Sn-Bi-S 的相，如果結構沒有因此而改變的話，或許可由 Cu 和 Sn 的電子密度之不同來了解 Ag-Sn-Bi-S 含量的分佈。而在熱電性質的測量上， $\text{AgPbBi}_3\text{S}_6$ 有一個不錯的 Seebeck 值，之後的導電度與導熱度測量仍須持續的進行。

本論文所發現的三元、四元化合物可能只是許多未發現新化合物的一小

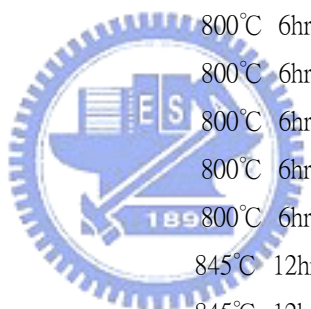
部分，未來可能的研究方向可以由 $\text{AgSnBi}_3\text{S}_6$ 所延伸出來的比例：

$\text{AgSnBi}_3\text{Se}_6$ 、 $\text{AgSnSb}_3\text{S}_6$ 、 $\text{AgSnSb}_3\text{Se}_6$ 、 $\text{AgPbBi}_3\text{S}_6$ 、 $\text{AgSnBi}_3\text{Se}_6$ 著手，此幾種化合物的粉末繞射圖譜由比對後得知均為未知相，故這系列結構上的分析仍需要持續的進行。



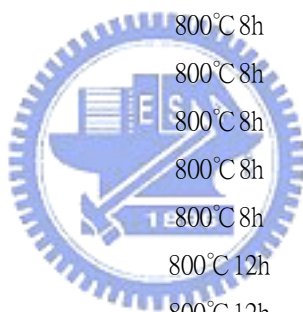
伍、反應列表：

編號	比例	升溫過程	結果
1	CaSn5Se11	840°C 6hr	CaSe , SnSe
2	Ca2Sn5Se12	840°C 6hr	CaSe , SnSe
3	Ca3Sn5Se13	840°C 6hr	CaSe , SnSe
4	Ca4Sn5Se14	840°C 6hr	CaSe , SnSe
5	Ca5Sn5Se15	840°C 6hr	CaSe , SnSe
6	Ca6Sn5Se16	840°C 6hr	CaSe , SnSe
7	Ca7Sn5Se17	840°C 6hr	CaSe , SnSe
8	Ca8Sn5Se18	840°C 6hr	CaSe , SnSe
9	Ca9Sn5Se19	840°C 6hr	CaSe , SnSe
10	Mg15Sn5Se25	800°C 6hr	amorphous
11	Mg17Sn5Se27	800°C 6hr	amorphous
12	Mg19Sn5Se29	800°C 6hr	MgSe
13	Mg20Sn5Se30	800°C 6hr	amorphous
14	SrSn5Se11	800°C 6hr	SnSe (major), unknown
15	Sr3Sn5Se13	800°C 6hr	SnSe2(major) , Se
16	Sr5Sn5Se15	800°C 6hr	SnSe2(major) , Se
17	Sr7Sn5Se17	800°C 6hr	amorphous
18	Sr9Sn5Se19	800°C 6hr	amorphous
19	Ca2Sn5Te12	845°C 12hr	SnTe(major) , Te , CaTe
20	Ca4Sn5Te14	845°C 12hr	SnTe(major) , Te , CaTe
21	Ca6Sn5Te16	845°C 12hr	SnTe(major) , Te , CaTe
22	Mg2Sn1Te4	845°C 12hr	空氣反應且 amorphous
23	Mg3Sn2Te7	845°C 12hr	空氣反應且 amorphous
24	Mg4Sn3Te10	845°C 12hr	和空氣反應 , Te , SnTe
25	Sr2Sn1Te4	845°C 12hr	Te , SrTe(major) , SnTe
26	Sr3Sn2Te7	845°C 12hr	Te , SrTe(major) , SnTe
27	Sr4Sn3Te10	845°C 12hr	SnSr2(major) , Sn2O3 , ??
28	TaSnSe2	950°C 12h	TaSe(major) , SnSe , Sn
29	TaSnSe4	950°C 12h	???
30	TaSnTe2	950°C 12h	Ta2Te3(major)
31	TaSnTe4	950°C 12h	TaTe2(major) , Ta
32	NbSnSe2	950°C 12h	Sn???
33	NbSnSe4	950°C 12h	???



編號	比例	升溫過程	結果
34	NbSnTe2	950°C 12h	SnTe (major), Nb3Te4
35	NbSnTe4	950°C 12h	NbTe4(major) , SnTe
36	BaTaSnSe5	950°C 12h	Ba , TaSnSe4(major)
37	Ba2TaSnSe5	970°C 12h	Ba2Sn , BaTaSe3(major)
38	Ba2TaSnTe5	1000°C 12h	TaTe2(major) , SnTe , BaTe
39	BaNbSnTe5	1000°C 12h	NbTe2(major) , SnTe , BaTe
40	Ba2NbSnSe5	970°C 12h	reaction with SiO2 , not clear
41	BaAg2SnSe3	970°C 12h	SnSe, SnSe2(major),AgBa ,Se
42	BaAg2SnTe3	1000°C 12h	amorphous
43	Ba2SnSe8	970°C 12h	SnSe ??
44	BaTaSn2Se7	970°C 12h	like TaSnSe4???
45	BaTaSn2Te7	1000°C 12h	Ba2Sn(major) , SnTe , Te
46	BaAg2Sn2Te5	1000°C 12h	和管壁反應
47	TaSnSe4	950°C 12h	???
48	NbSnSe2	950°C 12h	???
49	NbSnSe4	950°C 12h	???
50	Cu4SnSe4	850°C 12h	Cu2SnSe4(major),Cu2Se
51	Cu4SnTe4	962°C 12h	Cu2Te(major),Cu7Te5,Cu5.6Sn
52	Ag4SnSe4	850°C 12h	AgSnSe(major)2,Ag8SnSe6
53	Ag4SnTe4	962°C 12h	AgTe3
54	Ba2NbSnSe5	850°C 12h	和管壁反應
55	TaSnSe4+I2	950°C 12h	???
56	NbSnSe4+I2	950°C 12h	???
57	WSnSe3	950°C 12h	WSe2(major),SnSe2
58	MoSnSe3	950°C 12h	MoSe2
59	MnSnSe2	950°C 12h	MnSe,SnSe
60	SnBi2Se4	950°C 12h	Bi2Se3,SnSe,BiSe
61	Ta2SnSe7	950°C 12h	???
62	TaSnSe4	950°C 12h	???
63	Ta0.75Sn0.25Se3	950°C 12h	TaSe3
64	TaPbSe4	950°C 12h	PbSe(major),TaSe3
65	Ta3Sn1.2Se12	950°C 12h	???
66	Ta3Sn1.5Se12	950°C 12h	???
67	Ta3Sn1.8Se12	950°C 12h	???
68	Ta3Sn2.1Se12	950°C 12h	???
69	Ta3Sn2.4Se12	950°C 12h	???

編號	比例	升溫過程	結果
70	Ta3Sn2.7Se12	950°C 12h	???
71	Ni3Sn2Se2	800°C 12h	SnSe(major)+NiSe+Ni
72	Ni3Sn2Te2	800°C 12h	SnTe(major)+Ni3Sn3Te5
73	Mo6SnSe8	800°C 12h	Mo15Se19(major)+SnSe+MoSe2??
74	Mo6SnTe8	800°C 12h	MoTe2(major)+Sn+Mo
75	Sn5Sb6Se14	800°C 6h	Sn2Sb4Se8(major)+SbSn
76	Sn5Sb6S14	800°C 6h	Sn4Sb6S13
77	Sn5Sb6Te14	800°C 6h	SnSb2Te4(major)+SnTe
78	Sn5Bi6S14	800°C 6h	Bi2S3(major)+SnS2+Sn
79	Sn5Bi6Se14	800°C 6h	???
80	Sn5Bi6Te14	800°C 6h	Bi2Te3(major),SnTe
81	InSnSe2	800°C 12h	InSe(major)+SnSe
82	In4SnTe3	800°C 12h	InTe(major)+小 peak
83	In6SnTe10	800°C 12h	In2Te3(major)+SnTe
84	Sn2Bi3Ni5	800°C 8h	Bi+Ni3Sn(major)+Sn+Ni
85	Sn2Sb3Ni5	800°C 8h	NiSb+Ni5Sb2
86	BaNi2Sn2	800°C 8h	Ni3Sn2?? amorphous
87	SrNi2Sn2	800°C 8h	Ni3Sn+Sn+小 peak
88	Ni8Sn2In3	800°C 8h	amorphous
89	Ni8Sn2Al3	800°C 8h	AlNi+Ni3Sn2+AlNi3
90	SmNiSn3	800°C 12h	Sn+NiSm
91	SmInSn	800°C 12h	In+小 peak
92	SmRuSn	800°C 12h	Sn+Sm+Ru2Sn3+Sm2Sn3
93	SmMnSn	800°C 12h	Mn3Sn+Sm, amorphous
94	SmCo2Sn2	800°C 12h	Co3Sn2(major)+Sm2Sn3+Sn
95	SmNi3Sn3	800°C 12h	Ni3Sn(major)+NiSm, amorphous
96	Sm3In9Sn	800°C 24h	In+小 peak
97	Ho2Co3Sn5	800°C 24h	Ho 未反應
98	HoCuSn	800°C 24h	Ho 未反應
99	HoAgSn	800°C 24h	Ho 未反應
100	HoCr6Sn6	800°C 24h	Ho 未反應
101	HoMo6Sn6	800°C 24h	Ho 未反應
102	HoW6Sn6	800°C 24h	Ho 未反應
103	HoTiSn	800°C 24h	Ho 未反應
104	HoZrSn	800°C 24h	Ho 未反應
105	HoRuSn	800°C 24h	Ho 未反應



編號	比例	升溫過程	結果
106	Sn5Bi6Se14	800°C 12h	???
107	Sn5Bi6Se14	800°C 12h	???
108	Sn4Bi6Se14	800°C 12h	???
109	Sn4Bi6Se14	800°C 12h	???
110	AgSnBi3S6	800°C 12h	AgBi3S5(major)+SnS2
111	AgSn4Bi4S10	800°C 12h	SnS2?+unknow?
112	CuSnBiS3	800°C 12h	Bi2S3(major)+小 peak
113	AgSn4BiS6	800°C 12h	SnS+SnS2??
114	Ag3Sn6Bi11S24	800°C 12h	AgBi3S5(major)+SnS2
115	CuSn13Bi7S24	800°C 12h	Bi2S3(major)+SnS
116	AgSn3Bi7S24	800°C 12h	Bi2S3(major)+SnS
117	Sn4In2Bi4S13	800°C 12h	???
118	Sn4In3Bi7S13	800°C 12h	???
119	Cu3Sn3Bi7S15	800°C 12h	Bi2S3(major)+Cu
120	CuSnBi5S9	800°C 12h	Bi2S3
121	Cu2Sn6Bi8S19	800°C 12h	SnS2(major)+CuBi5S8
122	FeCu4SnBiS6	800°C 8h	Cu3BiS3(major)+Cu2FeSnS4
123	FeAg4SnBiS6	800°C 8h	Ag8SnS6(major)+AgBiS2
124	RuCu4SnBiS6	800°C 8h	Cu4SnS4(major)+Bi+RuS2
125	RuAg4SnBiS6	800°C 8h	Ag8SnS6(major)+RuS2+Bi
126	MnCu4SnBiS6	800°C 8h	Cu3BiS3(major)+Cu2MnSnS4
127	MnAg4SnBiS6	800°C 8h	Ag8SnS6(major)+AgBiS2+SnS2+Mn2SnS4
128	Sn10Bi18Se37	800°C 12h	Sn10Bi18Se37
129	SnBiSe+Sn(flux)	800°C 12h	未處理
130	Mo6SnSe8	800°C 12h	???
131	SnBi3Ni5	800°C 12h	Ni3Sn,Sn
132	AgSn4Bi4S10	800°C 12h	???
133	Sn4In2Bi4S13	800°C 12h	???
134	Sn4In3Bi7S18	800°C 12h	???
135	Bi0.49Sn0.265Se(quench)	800°C 24h	Sn10Bi18Se37
136	Bi0.45Sn0.31Se(quench)	800°C 24h	Sn10Bi18Se37
137	Bi0.46Sn0.31Se(quench)	800°C 24h	Sn10Bi18Se37
138	Bi0.49Sn0.265Se	800°C 24h	Sn10Bi18Se37
139	Bi0.45Sn0.31Se	800°C 24h	Sn10Bi18Se37
140	Bi0.46Sn0.31Se	800°C 24h	Sn10Bi18Se37

編號	比例	升溫過程	結果
141	Bi18Sn10Se37(氬氧焰 quench)	800°C 24h	Sn10Bi18Se37
142	Bi18Sn10Se37(quench)	800°C 24h	Sn10Bi18Se37
143	Mo6SnSe8	800°C 24h	???
144	Bi8Sn3Se15	800°C 24h	Sn10Bi18Se37
145	AgSnBi3S6	800°C 24h	AgBi3S5+SnS2
146	AgSnBi3Se6	800°C 24h	???
147	AgPbBi3S6	800°C 24h	???
148	AgPbBi3Se6	800°C 24h	和管壁反應
149	AgPbSb3Se6	800°C 24h	???
150	AgPbSb3S6	800°C 24h	???
151	AgSnSb3S6	800°C 24h	???
152	AgSnSb3Se6	800°C 24h	???
153	AgPbBi3S6	700°C 12h	???
154	AgSnBi3S6(quench)	700°C 12h	???
155	AgPbBi3Se6	800°C 12h	和管壁反應



參考文獻：

- [1] C. Wood, *Energy Convers. Manage.*, **24**, 1984.
- [2] E. T. Caillat, *Energy Conversion Engineering Conference* **1996**, **2**, 905.
- [3] Cermak, Paul, *Annalen der Physik (Weinheim, Germany)* **1909**, **26**, 521.
- [4] N. Kh. Abrikosov, A. M. Vasserman, L. V. Poretskaya, *Doklady Akademii Nauk SSSR*. **1958**, **123**, 279
- [5] Machonis, Alvin A. E. Pan, B. Irving, Cadoff, *Thermoelectric materials*. **1963**, **40** pp.
- [6] G. B. Abdullaev, Ya N. Nasirov, S. Ya ,Feiziev, *Dokl. Akad. Nauk* **1966**, **22**, 12.
- [7] K. K. Zhilik, *Fiz. Met. Metalloved.* **1967**, **23**, 187
- [8] G. S. Nolas, H. Takizawa, T. Endo, H. Sellinschegg, D. C Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, **77**, 52
- [9] D. R. Kammler, T. O. Mason, D. L. Young, T. J. Coutts, D. Ko, K. R. Poepelmeier, D. L. Williamson, *J. Appl. Phys.* **2001**, **90**, 5979
- [10] Mercouri G. Kanatzidis, Choi Kyoung-Shin, Chung Duck-Young, antje Mrotzek, Paul Brazis, Carl R. Kannewurf, Ctirad Uher, Chen Wei, Tim Hogan, *Chem. Mater.* **2001**, **13**, 756.
- [11] P. W. Zhu, L. X. Chen, X. Jia, H. A. Ma, G. Z. Ren, W. L. Guo, H. J. Liu, G. T. Zou, *J. Phys.: Condens. Matter.* **2002**, **14**, 11011.
- [12] Kim, Sung Wng, Kimura, Yoshisato, Mishima, Yoshinao, *Advanced Materials for Energy Conversion II*, Proceedings of a Symposium held during the TMS Annual Meeting, 2nd, Charlotte, NC, United States, Mar. 14-18, **2004**, pp 337.
- [13] T. J. Seebeck, *Abhandlungen der Deutschen Akademie Wissenschaften zu Berlin* **1823**, 265.
- [14] B. S. Gerald Mahan, and Jeff Sharp, *Physics Today* **1997**, **42**.
- [15] G. S. Nolas, H. J. Goldsmid, "*Thermoelectrics, Basic Principles and New Materials Developments*".
- [16] D. D. Pollock, *Ameriacan Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA* **1985**, 852.
- [17] F. T. Caillat, *J. Phys. Chem Solids* **1997**, **58**, 1119.
- [18] T. J. Seebeck, *Uber deen magnetismus der gavenische kette*, Vol. 289, Abh. K. Akad. Wiss. Berlin, **1821**.
- [19] T. J. Seebeck, *Methode, Platinatiegel auf ihr chemische*.
- [20] P. carier, *Scitbnord*, Joint Stock company, 109383 Moscow, Russia,, **1999**.
- [21] T. J. Seebeck, *Ann. Phys.* **1826**, **2**, 1.
- [22] B. C. Sales, *MRS BULLETIN*, Electron crystals and phonon glasses: a new path to improved thermoelectric materials, , **1998**.

- [23] *Thermoelectricity: Science and Engineering*, Interscience, New York, **1961**.
- [24] D. D. Pollock, *CRC handbook of thermoelectrics*, **1995**.
- [25] W. Thomson, *Proc. R. Soc. Edinburgh* **1849**, *16*, 541.
- [26] W. Thomson, *On a mechanical theory of thermo-electric currents*, Vol. 3, *Philos. Mag.*, **1852**.
- [27] S. K. W. D.G. Cahill, R.O. Pohl, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6131.
- [28] G. A. Slack, *Solid State Physics*, Academic Press, New York, **1979**.
- [29] G. A. Slack, *CRC Handbook of thermoelectrics*, Boca Raton, **1995**.
- [30] V. T. G.A. Slack, *J. Appl. Phys.* **1994**, *76*, 1665.
- [31] G. A. S. G.S. Nolas, D.T. Morelli, T.M. Tritt, A.C. Ehrlich, *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 4002.
- [32] D. M. B.C. Sales, B.C. Chakoumakos, V. Keppens, J.R. Thompson, *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 15801.
- [33] Iversen, B. B.; Palmqvist, A. E. C.; Cox, D. E.; Nolas, G. S.; Stucky, G. D.; Blake, N. P.; Metiu, H. In *J. Solid State Chem.*, **2000**; Vol. *149*, pp 455-458.
- [34] Lattturner, S.; Bu, X.; Blake, N.; Metiu, H.; Stucky, G. In *J. Solid State Chem.*, **2000**; Vol. *151*, pp 61-64.
- [35] F. Franks, *Water; A Comprehensive Treatise*, Plenum Press, New York, **1973**.
- [36] M. P. C. Cros, P. Hagenmuller, *C.R. Acad. Sc. Paris* **1965**, *260*, 4764.
- [37] M. P. C. Cros, P. Hagenmuller, J.S. Kasper, *Bull. Soc. Chim.* **1968**, *7*, 2737.
- [38] P. H. J.S. Kasper, M. Pouchard, C. Cros, *Science* **1965**, *150*, 1713.
- [39] J. D. G. Ramachandran, J. Diefenbacher, J. Gryko, R. Marzke, O. Sankey, P. McMillan, *J. Solid State Chem.* **1999**, *145*, 716.
- [40] T. J. R. W. G.S. Nolas, J.L. Cohn, R. Sharma, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 3845.
- [41] H. S. B. Einsenmann, J. Zagler, *J Less Common Metals* **1986**, *118*, 43.
- [42] B. C. S. B.C. Chakoumakos, D.G. Mandrus, G.S. Nolas, *J. Alloys Comp.* **1999**, *296*, 801.
- [43] G. S. N. J.L. Cohn, V. Fessatidis, T.H. Metcalf, G.A. Slack, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 779.
- [44] W. Rontgen, "Eine neue Art von Strahlen", **1895**
- [45] G. C. Stock C, Reimers W, *Mater. Sci. Forum.* **2002**, *404-4*, 13.
- [46] 科儀新知第二十二卷第二期 **2000**, 10
- [47] O. K. OHMASA M, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1995**, *51*, 87.
- [48] W. AJC, *Z. Kristallogr.* **1993**, *208*, 199.
- [49] A. K. Suzuki H, Misawa H, *Mater. Sci. Res. Int.* **2000**, *6*, 255.
- [50] H. P. K. a. L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures*, Wiley, New York, **1974**.
- [51] Z. H. Jansen J, *Ultramicroscopy* . **2002**, *90*, 291.
- [52] T. D. Jansen J, Zandbergen HW, Schenk H, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found.*

- Crystallogr.* **1998**, *54*, 91.
- [53] A. I. a. I. Furusato, *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, *78*, 225.
- [54] W. R. Blumenthal and D. S. Philips, *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79*, 1047.
- [55] I. M. Medina ME, Gutierrez-Puebla E, Monge MA, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 845.
- [56] H. H. Viertelhaus M, Anson CE, Powell AK, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *12*, 2283.
- [57] D. Myers, *Surfactant Science and Tecnology*, VCH, New York, **1998**.
- [58] R. P. Rao, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 189.
- [59] X. H. Chen HB, Wang JH, Zhang JL, Zhang XM, Xu JY, Fan SJ, *Mater. Lett.* **2003**, *57*, 1441.
- [60] W. S. Yi ST, Le XH, *J. Inorg. Mater.* **2002**, *17*, 1048.
- [61] L. J. Yang PZ, Shen BF, Shao PF, Ni HH, Yin ZW, *J. Cryst. Growth.* **2002**, *236*, 589.
- [62] B. J. Kumar A, Muralidhar K, *J. Sci. Ind. Res.* **2002**, *61*, 607.
- [63] H. M. Imanaka N, Tamura S, Adachi G, Dabkowska H, Dabkowski A, *J. Cryst. Growth.* **1999**, *200*, 169.
- [64] O. M. Okada S, Shishido T, Iizumi K, Kudou K, Kanari H, Nakajima K, Rogl P, *J. Cryst. Growth.* **2002**, *236*, 617.
- [65] S. D. Gong SM, Zhou GE, Cai CB, Fu YX, Zhang H, *Physica C.* **1997**, *282*, 469.
- [66] D. P. ROY SN, BASU RN, MAITI HS, *J. Mater. Sci. Lett.* **1994**, *13*, 1582.
- [67] H. H. Sha JB, Tabaru T, Kitahara A, Ueno H, Hanada S, *J. Jpn. Inst. Met.* **2000**, *64*, 331.
- [68] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **32**, 837.
- [69] G. M. Sheldrick, Madison, WI., **2000**.
- [70] *SMART Version 5.054 Data Collection and SAINT-Plus Version 6.22 Data Processing Software for the SMART System*, Madison, WI., **2000**.
- [71] R. A. Sparks, *Computational Crystallography*. Edited by D. Sayre. Clarendon Press, Oxford, **1982**.
- [72] B. H. Toby, *J. Appl. Cryst.* **2001**, *34*, 210.
- [73] L. Y. Y. Li J, MacAdams L A, Chen F, Mulley S, Proserpio D M, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 598.
- [74] K. Susa, H. Steinfink, *J. Solid State Chem.* **1971**, *3*, 75.
- [75] J. C. Jumas, M. Ribes , E. Philippot, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences.* **1971**, *273*, 1356.
- [76] S. del Bucchia, J. C. Jumas , M. Maurin, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1980**, *36*, 2985
- [77] J. E. Iglesias, H. Steinfink, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1973**, *29*, 1480

- [78] Von.G.Rocktaschel, W.Ritter, A.Weiss, *Z. Naturforsch. B*, **1964** Volume *19b*, Part ?, 958-958.
- [79] K. K., *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci. Anorganische Chemie, Organische Chemie*. **1992**, 411.
- [80] J L Hodeau, M Marezio, C Roucau, R Ayroles, A Meerschaut, J Rouxel, P Monceau, *J. Phys. C*, **1978**, *11*, 4117
- [81] M. G. K. Antje Mrotzek, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 111.
- [82] A. I. Mrotzek, L.; Kanatzidis, M.G., *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6204.
- [83] D.-Y. C. Chung, K.-S.; Iordanidis, L.; Schindler, J.L.; Brazis, P.W.; Kannewurf, C.R.; Chen, B.-X.; Hu, S.-Q.; Uher, C.; Kanatzidis, M.G., *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 3060.
- [84] P. K. P. Smith, J.B., *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1985**, *41*, 84.
- [85] D. R. L. Megarskaya, Z. Taborsky, *Am. Mineral.* **1987**, *72*, 227.
- [86] E. M. Bente K, Steins M, *Z. Kristallogr.* **1993**, *205*, 327.
- [87] I. K. H. Sawada, E. Hellner, M. Tokonami, *Z. Kristallogr* **1987**, *180*, 141.
- [88] W. J. H. Geller S, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1959**, *12*, 46.

附註：參考文獻 13~43 為”*Thermoelectrics, Basic Principles and New Materials Developments*”
書中所引用之相關文獻

