

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

含鍺之新穎熱電材料的合成與分析

Synthesis and Characterization of New Thermoelectric
Materials Including Germanium Element

指導教授：李積琛 博士

研究生：游靜宜

中華民國九十四年六月

含鍺之新穎熱電材料的合成與分析

學生：游靜宜

指導教授：李積琛 博士

國立交通大學應用化學研究所

摘要

本篇論文合成三種新的化合物。GeSb₂Se₃為第一個Ge-Sb-Se三元系統中，具有結晶性的化合物，用Ge、Sb和Se元素在550°C下合成新化合物GeSb₂Se₃。此晶體之空間群Aba2，晶胞常數為a = 27.236(2) Å、b = 11.072(7) Å、c = 4.111(2) Å，V = 1239.8(1) Å³，Z = 8，晶系屬於orthohombic，R₁/wR₂ = 0.0450/0.0869，GOF=1.174。GeSb₂Se₃的結構由 ∞ [SbSe]⁻ ∞ [GeSbSe₂]⁺兩種區塊所組成。 ∞ [GeSbSe₂]⁺區塊類似Sb₂Se₃的結構， ∞ [SbSe]⁻為Sb-Sb Z字形的鏈狀鍵結再加上Se的分支。理論計算所得之DOS與BAND圖，顯示此化合物具有狹窄能隙的半導體，且為間接能隙。熱電性質方面，在室溫300K時的電導係數數值約在28.82Ω⁻¹cm⁻¹，Seebeck數值約在-395μV/K，是屬於N型半導體。室溫下的 power factor 為4.5μW/cmK²。

另一個含鍺和銻的新四元化合物是Sr₃GeSb₂Se₈和其衍生物Sr₃SnSb₂S₈。Sr₃GeSb₂Se₈之空間群Pnma，晶胞常數為a = 12.633(4) Å、b = 4.3006(1) Å、c = 28.693(7) Å，V = 1558.8(8) Å³，Z = 4，晶系屬於orthohombic，R₁/wR₂ = 0.0515/0.1235，GOF=1.077。Sr₃SnSb₂S₈之空間群Pnma，晶胞常數為a = 12.037(2) Å、b = 27.785(5) Å、c = 4.2026(8) Å，V = 1405.5(5) Å³，Z = 4，晶系屬於orthohombic，R₁/wR₂ = 0.0561/0.1186，GOF=1.011。Sr₃GeSb₂Se₈是一個嶄新的結構，同時具有四面體的 ∞ [MSe₄]⁴⁻ (M=Sn, Ge)和共邊雙四角錐的 ∞ [Sb₂Se₈]¹⁰⁻，並且被錒元素所區隔開來。

Synthesis and Characterization of new Thermoelectric Materials Including Germanium Element

Student: ChingYi Yu

Advisor: Dr. ChiShen Lee

Institute of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

Abstract

Three new compounds, GeSb_2Se_3 , $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$, $\text{Sr}_3\text{SnSb}_2\text{S}_8$ were synthesized by direct combination of elements. Their structures were determined by single-crystal X-ray diffraction. GeSb_2Se_3 crystallizes in the orthorhombic space group $Aba2$ with $a = 27.236(2) \text{ \AA}$, $b = 11.072(7) \text{ \AA}$, $c = 4.111(2) \text{ \AA}$, $V = 1239.8(1) \text{ \AA}^3$, and $Z = 8$, $R_1/wR_2 = 0.0450/0.0869$, $\text{GOF} = 1.174$. This compound presents a new structure type composed of $^1[\text{GeSbSe}_2]^+$ and $^2[\text{SbSe}]^-$ units. The $^2[\text{SbSe}]^-$ units form a one-dimensional zigzag chain plus a Se branch. Theoretical study based on the model compound of GeSb_2Se_3 using density of state and band structure analyses suggests that the material is an indirect narrow band gap semiconductor. Thermopower of GeSb_2Se_3 is $\sim -398 \mu\text{V/K}$ over temperature range between 300 and 700 K, which indicates n-type semiconducting property. The room temperature power factor of GeSb_2Se_3 is $4.5 \mu\text{W/cmK}^2$.

$\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$, $\text{Sr}_3\text{SnSb}_2\text{S}_8$ are isostructural and crystallize in the orthorhombic space group $Pnma$ with $a = 12.633(4) \text{ \AA}$, $b = 4.3006(1) \text{ \AA}$, $c = 28.693(7) \text{ \AA}$, $V = 1558.8(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $R_1/wR_2 = 0.0582/0.1221$, $\text{GOF} = 1.077$. $\text{Sr}_3\text{SnSb}_2\text{S}_8$ are orthorhombic space group $Pnma$, $a = 12.037(2) \text{ \AA}$, $b = 27.785(5) \text{ \AA}$, $c = 4.2026(8) \text{ \AA}$, $V = 1405.5(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $R_1/wR_2 = 0.0561/0.1186$, $\text{GOF} = 1.011$. These compounds present a new structure type of $^1[\text{MSe}_4]^{4-}$ ($\text{M} = \text{Sn, Ge}$) tetrahedral, $^2[\text{Sb}_2\text{Se}_8]^{0-}$ square bipyramids, held together by Sr^{2+} ions.

致謝

原來兩年時間並不長，好像昨天學長才幫我介紹實驗室，今天就要畢業一樣。在這段研究所生涯中，我最要感謝的是指導老師 李積琛 老師，總是在我實驗遇到困惑的時候，給予學術上的指導和鼓勵，讓我獲得許多知識和思考的方法。另外，也要感謝陳登銘老師與許火順老師對本篇論文的指導。

在剛剛進實驗室的那段日子裡，我要謝謝翊媚學姊常常陪我做實驗到很晚，希望有機會可以在一起逛逛街吃吃飯。也要感謝奎伯學長，教導我很多實驗以外的知識，不過，我真的沒有在進實驗室第三天就跟你搶位子坐啦！而一起打拼的芳卿、阿泰和冠程，我們終於順利的畢業啦！再也不用因為Meeting而煩惱熬夜。也恭喜冠成可以順利找到工作，等變成王董要記得請吃飯喔！芳卿你畫圖的功力真的很厲害，有空記得要傳授幾招給我。繼續為博士學位打拼的阿泰，記得以後Meeting不要在一句話講那麼多遍了喔！而明誠同學，雖然你一路從我的學弟變成同學再變成學長，讓我不知道要怎麼稱呼你才好，不過還是感謝你總在我GSAS無助的時候適時出現幫助我，很謝謝你。謝謝偉印的電腦知識，讓我的電腦可以活的健健康康的，而朝翔總是帶來好吃的麻薯分享給大家，也謝謝你總是把高溫爐讓給我用。至於聖豐，你的碩士才要剛開始，要加油囉！

最後要感謝總是默默支持我的家人，爸爸媽媽的精神和金錢上的幫助，姊姊和哥哥的鼓勵，都讓我可以心無旁騖的學習。另外，也要特別謝謝師兄明芳，在我實驗上最無助的時候幫助我、指導我，一路陪著我走完研究生生涯，我會等著你拿到博士學位喔！

終於要從學生生涯踏入社會大學，謝謝這些一路陪伴著我的老朋友：桂冠、意玫、馨儀，大家一起加油，以後要一起當貴婦人，悠閒的去喝下午茶喔！

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
致謝.....	III
目錄.....	IV
表目錄.....	VI
圖目錄.....	VIII
第一章 緒論.....	1
第二章 三元系統： GeSb_2Se_3	5
摘要.....	5
I. 緒論.....	6
II. 實驗.....	7
A. 反應試劑.....	7
B. 合成.....	7
C. 結構測定.....	7
(1)單晶 X 光繞射(CAD4).....	7
(2)單晶 X 光繞射(CCD).....	8
D. 物性測量.....	8
(1)元素分析.....	8
(2)電導係數、Seebeck 係數測量.....	9
E. 電子結構理論計算.....	9
III. 結果與討論.....	10
A. 單晶解析.....	10
B. 晶體結構分析.....	14
(1) I A 族元素(KSb、NaSb、RbSb、CsSb).....	16
(2) II A 族元素(CaSb_2).....	16
C. 純化反應.....	21
D. 物性測量.....	22
(1)電導係數測量.....	22

(2)Seebeck 係數測量.....	23
IV. 電子結構.....	25
V. 結論.....	33
VI. 參考文獻.....	33
第三章 四元系統：$\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$.....	35
摘要.....	35
I. 緒論.....	36
II. 實驗.....	37
A. 反應試劑	37
B. 合成.....	37
(1) $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$	37
(2) $\text{Sr}_3\text{SnSb}_2\text{S}_8$	37
C. 結構測定.....	38
(1) $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$	38
(a)CAD4.....	38
(b)CCD.....	38
(2) $\text{Sr}_3\text{SnSb}_2\text{S}_8$	40
(a)CAD4.....	40
D. 物性測量.....	40
(1)元素分析.....	40
(2)電導係數.....	41
(3)熱分析.....	42
III. 結果與討論.....	43
A. 單晶解析.....	43
B. 晶體結構分析.....	51
IV. 結論.....	56
V. 參考文獻.....	56
第四章 結論.....	58
附錄 I GeSbSrSeO 五元化合物.....	59
附錄 II 其他.....	64
附錄 III 反應列表.....	65

表目錄

表 2-1. GeSb ₂ Se ₃ EDX比例分析.....	9
表 2-2. GeSb ₂ Se ₃ 單晶數據.....	11
表 2-3. GeSb ₂ Se ₃ 原子位置與熱參數.....	12
表 2-4.各原子之非均向熱參數 GeSb ₂ Se ₃ (pm ²).....	13
表 2-5.原子間鍵長GeSb ₂ Se ₃	13
表 2-6. GeSb ₂ Se ₃ 的M1 和M2 配位環境和Sb ₂ Se ₃ 鍵長比較.....	19
表 2-7. Sb2 和 Sb3 的 bond valence 比較表.....	20
表 2-8. GeSb ₂ Se ₃ 的八種微調比例，均在相同的反應條件下，利用粉末X 光繞射測出的結果.....	22
表 2-9. Bi ₂ Te ₃ 和GeSb ₂ Se ₃ 在 300K的Power factor比較表.....	24
表 2-10. M1Sb 和 M2Ge 的周圍 Se 環境和-ICOHP 數值.....	32
表 3-1. Sr ₃ GeSb ₂ Se ₈ EDX比例分析.....	41
表 3-2. Sr ₃ GeSb ₂ Se ₈ 單晶數據.....	44
表 3-3.原子位置與熱參數Sr ₃ GeSb ₂ Se ₈	45
表 3-4. Sr ₃ GeSb ₂ Se ₈ 各原子非均向熱參數(pm ²).....	46
表 3-5.原子間距離 (Å) for Sr ₃ GeSb ₂ Se ₈	46
表 3-6. Sr ₃ SnSb ₂ S ₈ 單晶數據.....	47
表 3-7. Sr ₃ SnSb ₂ S ₈ 原子位置與熱參數.....	48
表 3-8. Sr ₃ SnSb ₂ S ₈ 各原子非均向熱參數(pm ²).....	49
表 3-9. Sr ₃ SnSb ₂ S ₈ 原子間距離.....	50
表 3-10. GeSe ₂ 和Sr ₃ GeSb ₂ Se和SrGeSe ₄ 中的四面體的鍵長比較.....	52
表 3-11. Sb ₂ Se ₃ 和M1、M2 的鍵長比較.....	53
附表 1-1. 取橘色晶體測 EDX 的結果，得到五種元素，灰色數字因為和 其他兩組數據相差較多，所以不算入平均當中.....	60

附表 2-1 $O_{15}Ge_{0.51}Se_5Sr_2Sb_{1.49}$ 的晶體數據.....62

附表 2-1 $Sr_3PbSb_2S_8$ 和 $Sr_3PbSb_2Se_8$ EDX的結果表格.....64



圖目錄

圖 2-1 GeSb_2Se_3 由c軸投影之單位晶胞，沿著a軸無限延伸的層狀結構..	14
圖 2-2 藍色層是 $[\text{SbSe}]$ ，橘色層 $[\text{GeSbSe}_2]$ 的結構.....	15
圖 2-3 (a) $[\text{SbSe}]$ 中的 Sb-Sb 為 Z 字形鏈狀結構，沿著 c 軸無限延伸 (b) Sb-Sb 鏈狀結構上有 Se 原子的分支.....	15
圖 2-4 KSb 忽略 K 原子的結構(a)Sb 原子沿著 b 軸無限延伸 (b)沿著 b 軸投影成一個正方形.....	16
圖 2-5 CaSb_2 忽略Ca原子的結構圖(a) CaSb_2 層狀結構，沿著b軸無限延伸 (b)從 b 軸投影.....	17
圖 2-6 (a)Se 原子沿著 c 軸延伸(b)沿著 c 軸投影.....	17
圖 2-7 Sb_2Se_3 沿著c軸投影粉紅色原子為Sb，黃色原子為Se.....	18
圖 2-8 上半段為單晶繞射數據理論計算所得之 PXR D 圖，下半段為 GeSb_2Se_3 PXR D 圖.....	21
圖 2-9 利用壓片器，將塊材壓成 $5*1*1\text{mm}$ 大小，A 為截面積，I 為長度.....	22
圖 2-10 GeSb_2Se_3 電導係數測量 σ 對 T 作圖作圖.....	23
圖 2-11 圖中 A 線為商品化熱電片(致冷片)中 n-type 半導體(Bi_2Te_3) 之 Seebeck 係數，B 線為 GeSb_2Se_3 Seebeck 係數.....	23
圖 2-12 GeSb_2Se_3 DOS 圖 $E_{\text{gap}}=0.08$	26
圖 2-13 M_2Ge 所算出來的 band structure.....	27
圖 2-14 FAT BAND 圖(a)Sb1 貢獻度(b)M1Sb 貢獻度(c)M2Ge 貢獻度.....	28
圖 2-15 GeSb_2Se_3 的 partial DOS 圖，黑色線是 SB1 的貢獻，紅色線是 M1 的貢獻，藍色線是 M2 的貢獻.....	29
圖 2-16 (a)Sb1 的 Partial DOS 圖，紅色線為 p 軌域貢獻，黑色線為 s 軌域貢獻 (b)COHP 紅色線為 Sb1-Sb1 所提供，黑色線為 Sb1-Se5.....	30

圖 2-17 (a)黑色線代表 M1Sb 和周圍五個 Se，紅色線代表 M1Sb 和周圍三個鍵長短的 Se，藍色線代表 M1SB 和周圍兩個鍵長長的 Se	
(b)黑色線代表 M2Ge 和周圍五個 Se，紅色線代表 M2Ge 和周圍三個鍵長短的 Se，藍色線代表 M2Ge 和周圍兩個鍵長長的 Se.....	31
圖 3-1 上半段為單晶繞射數據理論計算所得之 PXRD 圖，	
下半段為 Sr ₃ GeSb ₂ Se ₈ PXRD 圖.....	39
圖 3-2 Sr ₃ Sb ₂ GeSe ₈ (a)TGA 圖(b)DTA 圖.....	42
圖 3-3 Sr ₃ GeSb ₂ Se ₈ 晶體結構圖.....	51
圖 3-4 (a)Sr ₃ GeSb ₂ Se ₈ 中的 GeSe ₄ 區塊 (b)GeSe ₂ 中的 GeSe ₄ 區塊.....	52
圖 3-5 Sr ₃ GeSb ₂ Se ₈ 中 $^{1}[\text{Sb}_2\text{Se}_8]^{0-}$ 區塊黃色原子為 Se.....	52
圖 3-6 假設 Sr 和 Sr 之間有鍵結，用粉紅色的鍵結顏色(a) Sr ₃ GeSb ₂ Se ₈ 沿著 b 軸投影(b) Sr ₃ Sb ₄ S ₉ 沿著 c 軸投影，藍色原子為 Sb，黃色原子為 S，紅色原子為 Sr(c) Sr ₃ SnSe ₅ 沿著 c 軸投影，綠色原子為 Sn，黃色原子為 Se，紅色原子為 Sr(d) Sr ₆ Sb ₆ S ₁₇ 沿著 a 軸投影，藍色原子為 Sb，黃色原子為 S，紅色原子為 Sr.....	54
附圖 1-1 (a)圖為 Sr ₃ GeSb ₂ Se ₈ EDX 圖 (b) Sr ₃ GeSb ₂ Se ₈ 生成橘色晶體的氧化物.....	60
附圖 1-2 O ₁₅ Ge _{0.51} Se ₅ Sr ₂ Sb _{1.49} 從 b 軸投影，紅色原子為 Sr，藍色原子為 Sb 和 Ge 混合填佔，黃色原子為 Se，藍色原子為 O.....	60

第一章 緒論

對於熱電材料方面的研究，大部分集中在鈹、銻、鉛與VIA族元素(X = S、Se、Te)形成的三、四元化合物，或是以錫、鍺為主族元素形成的籠狀化合物(clathrates)。

以鍺為主族元素合成的熱電材料中，熱電性質最好的是 $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ ¹， $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ 在1200K時 $ZT=0.9$ ，但在室溫下並沒有發現含鍺的化合物有好的熱電性質，所以近年來很多實驗室以鍺當主族元素來合成新的化合物，研究其熱電性質。目前至少有三個實驗室研究以鍺為主的新化合物：

- (1) Kanatzidis, M.G的實驗室合成出新的四元化合物例如 $\text{Li}_2\text{PbGeS}_4$ ²、 $\text{Li}_{0.5}\text{Pb}_{1.75}(\text{GeS}_4)$ ³、 $\text{Li}(\text{GeS}_4)$ ⁴這些化合物都是利用鹼金族的鹽類當作助熔劑，降低其熔點，以達成更好的反應條件。或是以鍺或錫和鹼土族反應形成的籠狀化合物如 $\text{Ba}_6\text{Ge}_{23.32}\text{Sn}_{1.68}$ ⁵， $\text{Ba}_6\text{Ge}_{21.94}\text{In}_{3.06}$ ， $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ ⁶。
- (2) Ibers, J.A實驗室研究過渡元素或是鑼系元素合成出新化合物，例如 $\text{Dy}_3\text{CuGeSe}_7$ ⁷， $\text{La}_6(\text{MgGe}_2\text{S}_{14})$ ⁸， $\text{Hf}_{0.85}\text{GeTe}_4$ ⁹等。
- (3) DiSalvo, F.J實驗室利用鹼土族元素，合成出均是含氮的新化合物，例如 $\text{Ba}_3\text{Ge}(\text{GaN}_2)$ ¹⁰、 $\text{Sr}_3\text{Ge}(\text{GeN}_2)$ ¹¹、 $\text{Sr}_3\text{GeMgN}_4$ ¹¹、 $(\text{Ba}_{2.35}\text{Sr}_{0.65})\text{Ge}(\text{GeN}_2)$ ¹⁰。

除了DiSalvo, F.J團隊以外，其他合成的方法都是利用真空封管進行固態燒結，來合成這些新化合物。

本篇論文的最初研究動機是想要合成含鍺的新四元化合物，因為鍺元素本身反應性並不高，所以加入鹼金族加強整體反應的反應性。在三、四元化合物中，含有鍺、銻再加上VIA族元素的已知化合物並不多，目前發表的四元化合物有 $\text{Cu}_2\text{SrGeX}_4$ (X=S,Se)，三元有 Sr_2GeX_4 (X=S,Se)、 $\text{Sr}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ 。這些三元或四元的已知化合物中，沒有包含鍺、銻、銻再加上VIA族元素的

化合物，所以最後決定的起始反應比例有兩種，分別為 $\text{Sr}_3\text{GeA}_2\text{X}_7$ 和 $\text{Sr}_3\text{Ge}_2\text{A}_2\text{X}_9$ ($\text{A}=\text{Sb}, \text{Bi}$ ， $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)。這一系列的反應中，合成出三個新的化合物，分別是在第二章描述的 GeSb_2Se_3 和第三章描述的 $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ 及其衍生物 $\text{Sr}_3\text{SnSb}_2\text{S}_8$ 。其餘的反應結果中，除了 $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{Ge}_2\text{Se}_9$ 和 $\text{Sr}_3\text{SbGe}_2\text{S}_7$ 可能是新化合物之外，其餘均為已知的二元相或是三元相。

目前鍺和銻再加上VIA族元素($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)的三元化合物中，只有 GeSb_2Te_4 這一系列的化合物發表了單晶結構，它們的結構類似 Bi_2Te_3 ，但其中 Sb 和 Te 無法用X光繞射分辨。另外，當 Ge-M-X ($\text{M}=\text{Sb}, \text{Bi}$ ， $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$)這一類的化合物反應溫度高於 600°C 時，則很容易形成沒有結晶性的玻璃(glasses)化合物，例如 Ge-Sb-S^{12} 、 Ge-Bi-S^{13} 、 Ge-Sb-Se^{14} 、 Ge-Sb-Te^{15} ，這些擬三元合金被廣泛的應用在可複寫的相變化光碟片上(Rw-CD)。相變化光碟通常使用 $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3\text{-Sb}$ 擬三元合金當作讀寫層，以在晶態和非結晶態的不同反射率來界定1或是0。讀寫層的材料原來是擬三元合金的結晶狀態，當受到功率較大的雷射光照射時，溫度會開始升高，當溫度超過其熔點時，讀寫層的材料會開始熔化並成液態狀，當雷射光一關掉後，讀寫層的材料即呈非結晶狀態，這種變化即是相的變化。

所以在有結晶性的 Ge-Sb-Se 三元化合物中，並沒有相關的已知化合物，而第二章要介紹的新化合物： GeSb_2Se_3 ，是目前唯一一個 Ge-Sb-Se 三元系統中具有結晶性的化合物。

GeSb_2Se_3 ，是一個層狀結構，分成兩種區塊，一個區塊為 $^+[\text{GeSbSe}_2]^{2+}$ 是類似 Sb_2Se_3 的結構，另一個區塊 $^-[\text{SbSe}]^{2-}$ 中有特殊的 Sb-Sb 的Z字形鏈狀結構再加上 Se 的分支，其中 Sb 價電荷為+1價，在已知文獻中並沒有見過相同的例子， GeSb_2Se_3 是相當獨特的三元系統化合物。 Ge 和 Sb 分別都是半導體性質的元素，而由這些半導體元素所組成的化合物： GeSb_2Se_3 ，預測應該會比一般普通的三元化合物更具有好的熱電性質。其整體的氧化態可以寫成

寫成 $(\text{Ge})^{+2}(\text{Sb})^{+3}(\text{Sb}_1)^{+1}(\text{Se}_3)^{-2}$ 。

第三章部分是另一個含鍍和銻的四元化合物： $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ 和其衍生物 $\text{Sr}_3\text{SnSb}_2\text{S}_8$ 。 $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ 是個嶄新的結構，具有四面體的 $[\text{GeSe}_4]^{4-}$ 和共邊雙四角錐的 $[\text{Sb}_2\text{Se}_8]^{10-}$ ，並且被鋇元素所區隔開來，而鋇元素在這個四元化合物中，是以離子鍵的型態存在。

剩下還未收集晶體數據的其他化合物，包括了最初反應的 $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{Ge}_2\text{Se}_9$ 和 $\text{Sr}_3\text{SbGe}_2\text{S}_7$ ，和以 $\text{Ge}:\text{Bi}:\text{Se}=1:2:3$ 比例下反應所得到的反應產物。其中 $\text{Sr}_3\text{Sb}_2\text{PbS}_8$ 和 $\text{Sr}_3\text{Sb}_2\text{PbSe}_8$ 這兩個反應產物經EDX測量得知，的確含有這四個元素，而目前已知文獻中並無這四個元素的化合物。附錄中描述一個由 $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ 所衍生出來的氧化物，但未完全解出晶體模型。

I. 參考文獻

1. Rowe, D. M.; P. D.; D. Sc, *Handbook of Thermoelectrics*.
2. Aitken, J. A.; Larson, P.; Mahanti, S. D.; Kanatzidis, M. G. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4714-4721.
3. Aitken, J. A.; Marking, G. A.; Evain, M.; Jordanidis, L.; Kanatzidis, M. G. *J. Solid State Chem.* **2000**, *153*, 158-169.
4. Matsushita, Y.; Kanatzidis, M. G. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1998**, *53*, 23-30.
5. Kim, S. J.; Hu, S. Q.; Uher, C.; Hogan, T.; Huang, B. Q.; Corbett, J. D.; Kanatzidis, M. G. *J. Solid State Chem.* **2000**, *153*, 321-329.
6. Schujman, S. B.; Nolas, G. S.; Young, R. A.; Lind, C.; Wilkinson, A. P.; Slack, G. A.; Patschke, R.; Kanatzidis, M. G.; Ulutagay, M.; Hwu, S. J. *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 1529-1533.
7. Huang, F. Q.; Ibers, J. A. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1999**, *55*, 1210-1212.
8. Gitzendanner, R. L.; Spencer, C. M.; DiSalvo, F. J.; Pell, M.A.; Ibers, J. A. *J. Solid State Chem.* **1997**, *131*, 399-404.
9. Mar, A.; Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3227-3238.
10. Clarke, S. J.; DiSalvo, F. J. *J. Alloys Compd.* **1997**, *259*, 158-162.
11. Clarke, S. J.; Kowach, G. R.; DiSalvo, F. J. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7009-7012.
12. Vateva, E.; Savova, E. *J. Non-Cryst. Solids.* **1995**, *193*, 145-148.
13. Cervink, L.; Bergerova, J.; Tuchy, L. *J. Non-Cryst. Solids.* **1995**, *193*, 45-48.
14. Wakkad, M. M.; Shokr, E. K.; Mohamed, S. H. *J. Non-Cryst. Solids.* **2000**, *265*, 157-166.

15. Kim, S. J.; Park, Y. D.; An, S. H.; Kim, S. Y. *Thin Solid Films*. **2004**, *455*, 675-678.



第二章 三元系統：GeSb₂Se₃

摘要

將元素態粉末Ge、Sb、Se以莫爾比 1 : 2 : 3 的比例封在真空石英管中，進行固態燒結，反應溫度為 550°C，合成出新化合物：GeSb₂Se₃。結構測定出為斜方晶系，空間群Aba2，晶胞常數為 $a = 27.236(2)\text{\AA}$ ， $b = 11.072(7)\text{\AA}$ ， $c = 4.111(2)\text{\AA}$ ， $V = 1239.8(1)\text{\AA}^3$ ($Z = 8$)， $R1/wR2=0.0450 / 0.0913$ ， $GOF=1.174$ 。

GeSb₂Se₃的結構包含兩種區塊： $^1[\text{GeSbSe}_2]^+$ 和 $^1[\text{SbSe}]^-$ 。 $^1[\text{SbSe}]^-$ 中的 Sb-Sb鍵結是Z字形鏈狀結構加上Se的分支，其中Sb帶+1 的價電荷，電子組態為 s^2p^2 ，Sb-Sb-Sb 夾角接近 90°，約是p軌域和p軌域所形成的鍵結。在過去研究文獻中，完全沒有Sb價電荷為+1 價的例子，因此，GeSb₂Se₃是相當獨特的三元系統化合物。

GeSb₂Se₃的LMTO理論計算中，DOS圖得到的能隙約為 0.08eV，band structure可明顯看出是間接能隙。熱電性質方面，利用變溫電導系數所得到的結果也具有半導體性質。室溫下的電導系數約為 $28.82\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ，seebeck係數是 $-396\mu\text{VK}^{-1}$ ，power factor數值為 $4.5\mu\text{W}/\text{cmK}^2$ ，是相當具有潛力的熱電材料。

I 緒論

對於熱電材料這方面的研究，大部分都以鈹、銻、銻、鉛和VIA族元素(X = S、Se、Te)反應所得到的三元化合物，或是以鎵或銻為主要元素而形成的籠狀化合物(clathrates)，例如 $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 和 $\text{Ga}_{30}\text{Ba}_6\text{Ge}_{24}$ 等。而現今最常用的熱電材料為 Bi_2Te_3 ¹，其在室溫下的ZT值約為1，是具有很好熱電性質的化合物。

銻、VA族元素(A = Sb、Bi)和VIA族元素(X = S、Se、Te)的三元化合物中，除了 GeSb_2Te_4 ²、 $\text{Ge}_{1.1}\text{Sb}_{5.1}\text{Te}_{10.02}$ ³、 $\text{Ge}_{0.95}\text{Sb}_{2.01}\text{Te}_4$ ⁴、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ⁵、 $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$ ⁵這五個化合物以外，其餘皆是不具結晶性的化合物。一般而言，上述Ge-Sb-Te比例的結構與 Bi_2Te_3 相似，其中的Sb和Te無法用X光繞射來分辨。銻元素和硫或硒反應的反應溫度若高於800°C時，很容易形成不具結晶性的類似玻璃(glasses)的 GeSe_2 ⁶或 $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$ ⁷的二元化合物。三元化合物方面，例如Ge-Sb-S⁸、Ge-Bi-S⁹、Ge-Sb-Se¹⁰、Ge-Sb-Te¹¹，也都是類似玻璃(glasses)的型態，如果利用粉末X光繞射測量，這些似玻璃(glasses)化合物不會有明顯的訊號峰，而這些不具結晶性的化合物多應用在可複寫的相變化光碟片上(Rw-CD)。相變化光碟通常使用 $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3\text{-Sb}$ ¹²擬三元合金當作讀寫層，以在晶態和非結晶態的不同反射率來界定1或是0。讀寫層的材料原來是擬三元合金的結晶狀態，當受到功率較大的雷射光照射時，溫度會開始升高，當溫度超過其熔點時，讀寫層的材料會開始熔化變成液態狀，當雷射光一關掉後，讀寫層的材料即呈非結晶狀態，這種變化即是相的變化。

本章所研究的化合物 GeSb_2Se_3 ，是利用元素態的銻、銻和硒合成，比例為Ge : Sb : Se = 1 : 2 : 3的新三元化合物，是目前Ge-Sb-Se三元系統中，唯一一個具有結晶性的化合物。

II 實驗

A. 反應試劑

在此次的實驗反應中，所用的藥品包括 powder Selenium(Se) 99.999% , -200 mesh Alfa Aesar , Antimony(Sb) 99.50%,-325 mesh Alfa Aesar , 和 Germanium(Ge) 99.999% , -100 mesh Alfa Aesar , block Strontium(Sr) 99.0% Alfa Aesar , 所有藥品皆儲存於手套箱中，以避免摻有水氣或變質。

B. 合成

GeSb₂Se₃三元晶體的原始反應是在無氧及無水狀態下充滿氫氣之手套箱內，取元素態鋇、鍺、銻、硒為起始物，以Sr : Ge : Sb : Se = 3 : 1 : 2 : 7 比例，裝填在內部真空達 10⁻⁴ Torr 的石英管中（長 15 公分，內徑 9 公釐），避免元素在反應過程中和氧氣產生反應，用氫氧焰快速地將石英管封住後置入高溫爐(Thermolyne furnace 1300 Iowa, USA)，設定高溫爐溫度 750°C 恆溫三天，七天緩慢降溫至 500°C，之後自然降溫至室溫，從高溫爐取出石英管。在石英管管壁上附著有針狀銀色晶體，而管底則明顯有和管壁反應的黑褐色塊狀化合物。把兩種不同外觀的晶體分開，分別利用粉末X光繞射（Bruker AXS D8 Advance (Leipzig, Germany)）測量，並取出管壁針狀晶體進行單晶X光繞射測量。此化合物經粉末X光繞射測試，可以維持一個月在空氣下不變質，是不怕水不怕氧的化合物。

純化實驗嘗試微調比例，從Ge_{0.75}Sb_{2.25}Se₃到Ge_{1.25}Sb_{1.75}Se₃約有八種微調比例的反應，反應條件用 550°C 反應 12 小時，40 個小時降溫至 450°C。

C. 結構測定

(1)單晶 X 光繞射(CAD4)

選取管壁上銀色針狀晶體，挑選長寬高分別約為 0.6*0.1*0.1mm³大小之晶體，使用AB膠將晶體沾黏於玻璃纖維上，置入CAD4（CAD4 Enraf Nonius FR590）單晶繞射儀做晶胞常數測定，在設定角度範圍內，讓機器任

意尋找繞射點，待繞射儀收 25 個繞射點，得到一組晶胞常數結果，對照 ICSD(Inorganic Crystal Structure Database) 與 SCI (Science Citation Index-Expanded)，並沒有比對出和已知物結構一樣的晶胞，所以判定可能為一新化合物。

(2)單晶 X 光繞射(CCD)

將此一新化合物用單晶X光繞射分析儀 (Bruker smart 1000CCD Diffractometer system) 配有 graphite-monochromatized 的 Mo 靶 $K\alpha$ 輻射光源 ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) 來收集數據(晶體到偵測器的距離為 5.000cm)，收集繞射點數據是處於室溫，在室溫下對倒置空間中半個球體的繞射點拍照。繞射點的照相過程，是利用儀器配備的繞射裝置採取沿 ϕ 軸 $0.3^\circ/\text{frame}$ 的掃描速率收集四組共 2070 張照片，且每一張照片對晶體拍照的時間都在 60 秒左右，直到角度達到 $2\theta=56.54^\circ$ 。把收集到的晶體數據利用軟體 Smart 來篩選強度為 $I/\sigma > 20$ 的繞射點來決定出晶胞常數，隨後利用 SAINT 軟體、SaintPlus 軟體¹³ 以積分方式收集繞射數據、SADABS 來作吸收校正，最後利用 SHELX-97 軟體以直接法(direct method)和最小平方法來進行結構精算解析。

在精算這個化合物的結構時，我們利用 atoms 軟體畫出 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、鍵長在空間中的排列是否合理，並由模型來計算出理論計算的 X 光粉末繞射圖譜，與實驗所得圖譜做比較，可判斷解出之晶體結構是否為主產物，或者是否含有其他雜質。

D. 物性測量

(1)元素分析

取出管壁針狀晶體拿去作元素分析，選取乾淨晶體表面，使用打點的方式來測量。分析過程中，沒有發現其他不純物，例如氧化矽或其他元素出現。EDX 結果只有偵測到三種元素，分別是鍺、銻、硒，並沒有鋇的

訊號峰出現，其比例列於表 2-1，所以判定此化合物為包含鍺、銻、硒這三種元素的三元化合物。

表 2-1：GeSb₂Se₃ EDX 比例分析

	I	II	III	Ave	比例
Ge	16.05	15.93	15.5	15.8(3)	1
Sb	36.55	36.99	36.83	36.7(2)	2.32
Se	47.4	47.08	47.67	47.3(3)	2.99

(2) 電導係數、Seebeck 係數測量

電導係數和 Seebeck 所要測量的樣品，須先將樣品用壓片器壓成大小為 5*1*1mm³ 的塊材，之後置入高溫爐以溫度 450°C 來作高溫退火 (annealing) 來減少壓成塊材的晶界 (grain boundary)。電導係數的量測主要是以自組裝電阻測量儀，一台電壓計 (KEITHLEY 181 NANOVOLTMETER)，一台電流供應器 (KEITHLEY 224 PROGRAMMABLE CURRENT SOURCE)。在真空環境底下使用四點探針法，將四條金屬銅線用銀膠等距黏附於壓成 5*1*1mm³ 大小樣品上，從樣品外側兩端通入 0.1mA 電流，測量中間兩點電壓差，實驗測量溫度範圍在 23K~300K。

測量樣品之 seebeck coefficient (S) 的 Seebeck 測量儀 (SB-100 MMR Technologies, inc) 所使用的樣品和電導度計一樣，為 5*1*1mm 大小的樣品，以銅鎳合金的標準品來作為校正溫度，並使用銀膠黏於陶瓷樣品台 (sample stage) 上。測量時是在真空環境下，測量溫度範圍在 300K~700K。

E. 電子結構理論計算

能帶結構理論計算用來了解固態化合物之電子結構，進而幫助推論出可能的物理性質，使用 LMTO (linear muffin tin orbital) 理論計算方法對此三元化合物做電子結構的計算，計算得到 DOS (Density of state)、BAND (Band Structure)、COHP (Crystal Orbital Hamilton Population) 的三種形式圖，用來表示此化合物之電子結構、原子間作用力與物理性質。其中，根據

圖，用來表示此化合物之電子結構、原子間作用力與物理性質。其中，根據化合物的大小和對稱，為 $5 \times 15 \times 15$ 獨特的 k points 在 first Brillouin zone 中有多於三百個點以上 (i.e., 360 of 1125 k points)。

III. 結果與討論

A. 單晶解析

反應的原始莫耳比例為 $\text{Sr} : \text{Ge} : \text{Sb} : \text{Se} = 3 : 1 : 2 : 7$ 的四元化合物在 EDX 的結果中，晶體裡只有含銻、銻和硒等三個元素，沒有鋇的訊號鋒在裡面，因此，在解析這個晶體數據時，朝三元化合物的方向來精算這個模型。若假定此晶體為斜方晶系 (orthorhombic)，則模型的 internal R value 為 0.0581，藉消光效應可以決定此化合物的空間群，而計算出的兩種空間群分別是 Cmca 和 Aba2。選擇 Cmca 的空間群，使用 SHELXTL 軟體以直接法 (direct method) 分析晶胞中各原子的排列，並以最小平方法進行精算，所解出來的 R1 約 0.1673，R2 約 0.3142，因為 R 質相當高，猜測這個空間群不合理。另外一個空間群 Aba2，R1 約 4.50%，所有原子的熱參數皆在正常範圍，也沒有不合理的原子排列結構，所以選用 Aba2 這個空間群，晶體結果列於表 2~5。在表 3 各原子位置中，可以看出 GeSb_2Se_3 總共有六個位置，分別為三個陽離子位置：Sb1、M1、M2，三個陰離子位置：Se4、Se5、Se6。精算過程中發現，如果開放所有陰離子的電子密度進行精算，Se5 位置的電子密度為 105%，所以嘗試加入 Sb 原子混合填佔在 Se5 的位置，精算後得到的 R 值為 4.34%。但查詢相關文獻，並無類似案例，且所得結果與原本的 R 值 4.50% 只差約 0.15%，所以最後模型定 Se5 位置為 Se 百分之百填佔。

表2-2. GeSb₂Se₃ 單晶數據

Refined composition	GeSb ₂ Se ₃
Formula weight (g/mol)	550.1
Instrument; Temperature	Smart CCD; 298(2)
Wavelength (Å)	0.71073
Crystal system	orthorhombic
Space group, Z	<i>Aba2</i> (No. 41), 8
<i>a</i> [Å]	27.236(2)
<i>b</i> [Å]	11.072(7)
<i>c</i> [Å]	4.111(2)
<i>V</i> [Å ³]	1239.8(1)
θ_{\min} , θ_{\max} (deg)	1.50, 28.27°
Crystal Size(mm)	0.1*0.1*0.6
Independent, observed reflections (R_{int})	1537, 0.0227
$d_{\text{calcd.}}$ [g/cm ³]	5.362
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	29.286 mm ⁻¹
Reflections collected	7070
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Goodness-of-fit on F ²	1.174
R1, wR2 (all data)	0.0450, 0.0869
R1, wR2 (I > 2σ(I))	0.0481, 0.0887
Largest diff. peak and hole	2.550 and -1.499 e.Å ⁻³
$R1 = \sum F_0 - F_c / \sum F_0 $	$wR2 = \{ \sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)^2] \}^{1/2}$

表 2-3. GeSb_2Se_3 原子位置與熱參數. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Atom	Site	x	y	z	U_{eq}	Site occ.	
Sb1		0.2867(1)	0.3878(1)	0.1923(5)	17(1)		
M1		0.4595(1)	0.3715(1)	0.1952(9)	30(1)	Sb	0.58(1)
						Ge	0.42(1)
M2		0.1253(1)	0.1396(1)	0.1906(1)	28(1)	Sb	0.55(1)
						Ge	0.45(1)
Se4		0.1110(1)	0.3670(1)	0.1920(6)	16(1)		
Se5		0.3065(1)	0.1562(1)	0.1947(7)	19(1)		
Se6		0.4611(1)	0.1422(1)	0.1949(8)	16(1)		



表 2-4. 各原子之非均向熱參數 GeSb_2Se_3 (pm^2)

atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb1	18(1)	18(1)	14(1)	10(1)	0(1)	-2(1)
M1	35(1)	17(1)	38(1)	5(1)	-2(1)	-1(1)
M2	38(1)	18(1)	29(1)	-7(1)	3(1)	-3(1)
Se4	16(1)	15(1)	17(1)	4(1)	-10(1)	1(1)
Se5	26(1)	15(1)	16(1)	4(1)	1(1)	5(1)
Se6	17(1)	16(1)	16(1)	1(1)	1(1)	-1(1)

表 2-5. 原子間鍵長 GeSb_2Se_3

Contacts	Distance (\AA)	Contacts	Distance (\AA)
Sb1 -Se5	2.621(2)	M2 -Se4	2.548(2)
Sb1 -Sb1	2.868 (2)	M2 -Se5	2.763(3)
M1 -Se4	2.802(3)	M2 -Se5	2.788(3)
M1 -Se4	2.821(4)		
M1 -Se6	2.539(2)		
M1 -Se6	2.988(4)		
M1 -Se6	2.990(4)		

B. 晶體結構分析

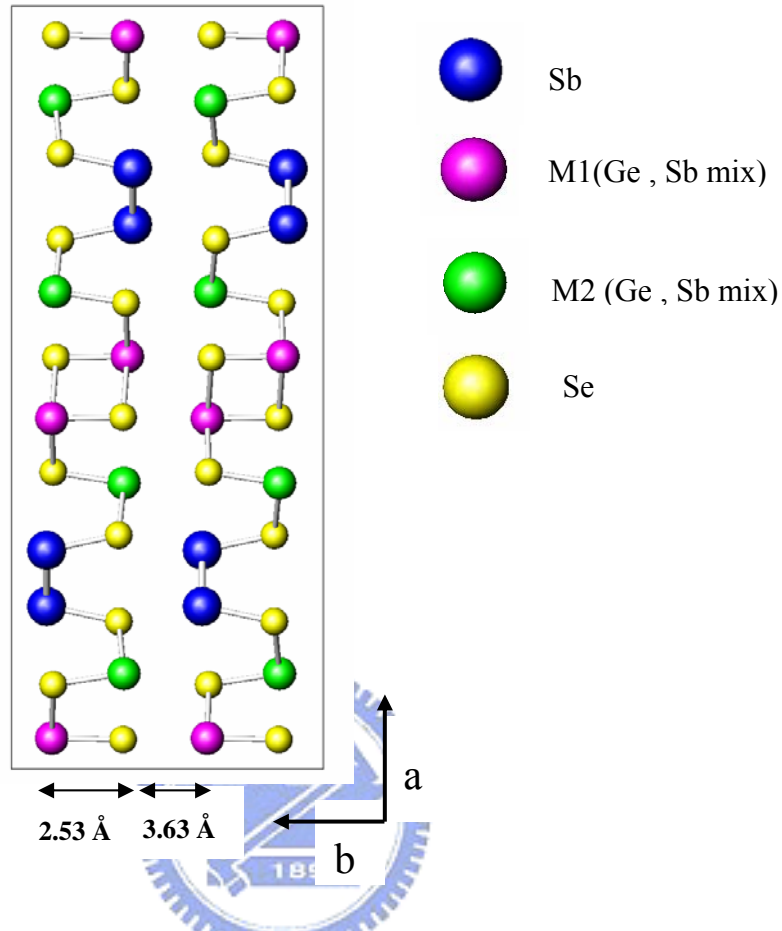


圖 2-1： GeSb_2Se_3 由 c 軸投影之單位晶胞，沿著 a 軸無限延伸的層狀結構。

晶體的結構是斜方晶系，晶體相關數據列於表2-2。圖2-1的晶胞圖是從 c 軸投影，沿著 a 軸是無限延伸的鏈狀結構，沿著 b 軸則形成層狀結構，層與層之間的距離為 3.63 \AA ，每一層的厚度為 2.53 \AA 。其中，M1的粉紅色和M2的綠色原子代表著Sb和Ge混合填佔的位置，藍色的原子是百分之百填佔Sb，黃色的原子為百分之百填佔的Se原子。

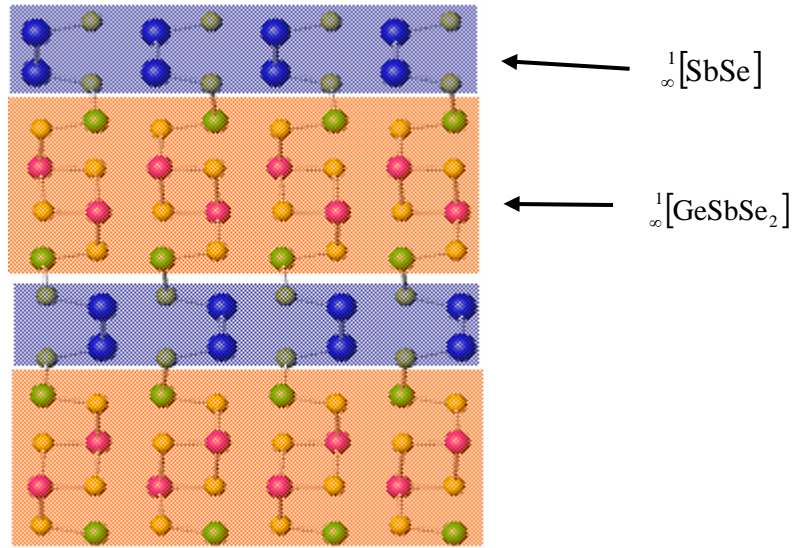


圖 2-2 藍色層是 ${}^1_{\infty}[\text{SbSe}]$ ，橘色層 ${}^1_{\infty}[\text{GeSbSe}_2]$ 的結

GeSb_2Se_3 的結構可以大略分成 ${}^1_{\infty}[\text{SbSe}]$ 和 ${}^1_{\infty}[\text{GeSbSe}_2]$ 兩個區塊，如圖 2-2 所示。以下分別介紹這兩個區塊的結構：

圖 2-3(a) 是 ${}^1_{\infty}[\text{SbSe}]$ 區塊中的 Sb-Sb 原子排列情形，沿著 c 軸無限延伸的 Z 字形鏈狀結構，Sb-Sb 距離為 2.868\AA ，Sb-Sb-Sb 的夾角為 91.5291° 。Sb 周圍除了 Sb 以外，距離在 2.6205\AA 的地方有一個 Se 原子，如圖 3(b)，而距離 Sb 原子 $3.5\sim 3.7\text{\AA}$ 之間有四個 Se 原子。圖 2 中的橘色層是另外一個區塊 ${}^1_{\infty}[\text{GeSbSe}_2]$ ， ${}^1_{\infty}[\text{GeSbSe}_2]$ 中的兩個陽離子 M1 和 M2 都接著三個短距離的 Se 原子和兩個長距離的 Se 原子，短 Se 原子的平均距離分別是 2.72\AA 和 2.7\AA ，而兩個距離遠的 Se 原子其距離都大於 3\AA ，且 M1 和 M2 位置皆為 Ge 和 Sb 的混合填佔。

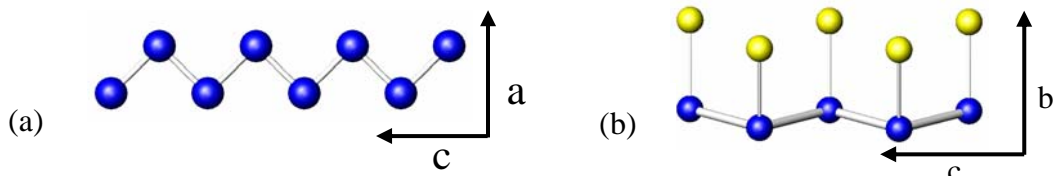


圖2-3 : (a) ${}^1_{\infty}[\text{SbSe}]$ 中的Sb-Sb為Z字形鏈狀結構，沿著c軸無限延伸 (b) Sb-Sb鏈狀結構上有Se原子的分支

在目前已發表的文獻裡，像 $^1[\text{SbSe}]$ 中有 Sb-Sb 鏈狀結構的有下面這兩個例子：

(1) I A族(KSb, NaSb, RbSb, CsSb)¹⁴⁻¹⁶

I A族元素(Li、Na、K、Rb、Cs)和Sb形成的二元化合物，如KSb, NaSb, RbSb, CsSb。這些二元化合物的Sb-Sb鏈狀結構，對著特定的某一軸旋移對稱無限延伸，沿著特定一軸投影來看，是圍成成為正方形的樣子，和 $^1[\text{SbSe}]$ 的Sb-Sb鏈並不相同。以KSb當作例子，Sb-Sb bond鍵長分別為 2.83Å和 2.85Å，鍵角為 113.95°和 109.38°，如圖 2-4：

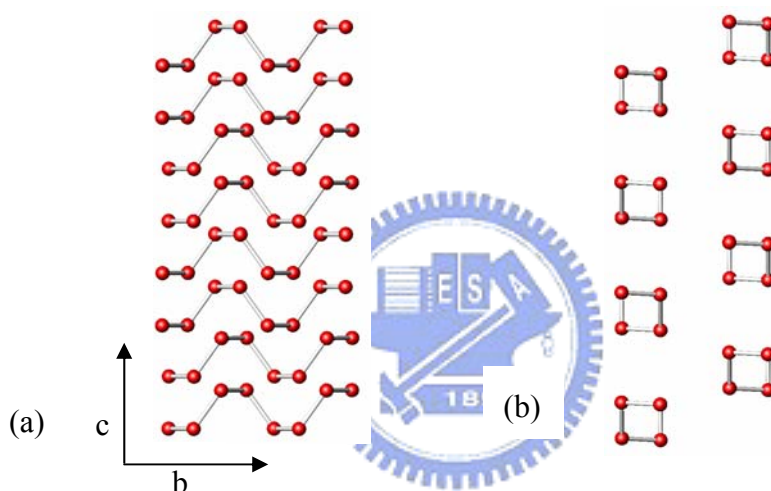


圖 2-4 KSb 忽略 K 原子的結構(a) Sb 原子沿著 b 軸無限延伸 (b) 沿著 b 軸投影成一個正方形

(2) II A族(CaSb₂)¹⁷ II A族元素僅僅只有CaSb₂這個例子，此例是最像GeSb₂Se₃中Sb-Sb鏈狀的結構，如圖 2-5 所示，結構上大致可分為兩層，都是Z字型的鏈狀結構，只是方向不同，一層為直立，一層為橫著，Sb-Sb鍵長分別是 2.91Å和 2.94Å，鍵角為 91.537°和 90.5528°。

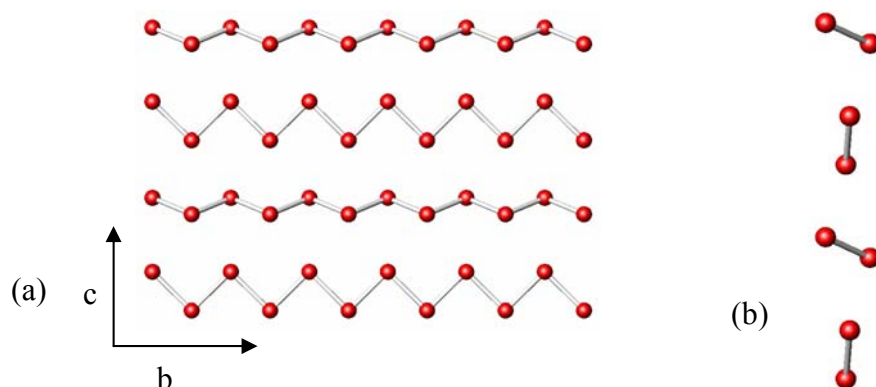
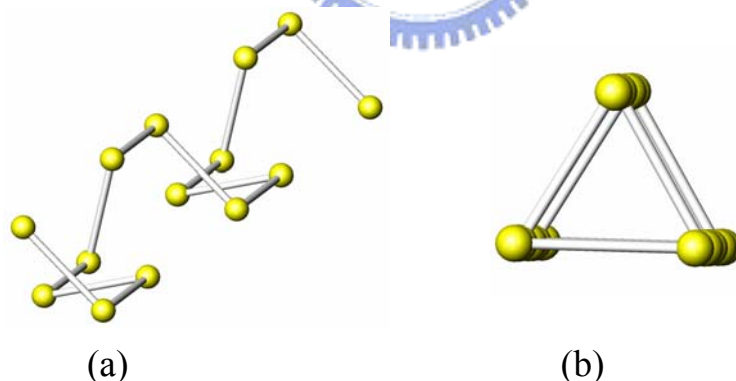


圖 2-5 CaSb_2 忽略Ca原子的結構圖(a) CaSb_2 層狀結構，沿著b軸無限延伸
(b)從 b 軸投影。

上述兩例中的Sb價電荷都為-1 價，電子組態為 s^2p^4 ，和 VIA族($X = \text{S}、\text{Se}、\text{Te}$)¹⁸相同。VIA族中的Se和Te的結構相類似，沿著某一軸旋移對稱(screw axis)延伸，圖 2-6(a)為 $^1_2[\text{Se}]$ 沿著c軸延伸，而圖 6(b)則是投影c軸，繞起來成為三角形的圖形，Se-Se鍵長為 1.69\AA ，Te-Te鍵長為 2.84\AA ，兩個鍵角都是 90° 。



以上圖 2-6 (a) Se 原子沿著 c 軸延伸 (b) 沿著 c 軸投影 邊都只接著

兩個原子，在 GeSb_2Se_3 化合物中， $^1_2[\text{SbSe}]$ 區塊的Sb原子，雖然左右也都鍵結一個Sb，但是在距離 2.6205\AA 處還有一個Se原子，這樣的Sb環境和上述三例的結構環境並不相同。而Sb為-1 價的例子皆是和鹼金族或是鹼土族等強還原劑反應，但 GeSb_2Se_3 化合物中，並沒有和強還原劑參與反應，所以 $^1_2[\text{SbSe}]$ 中的Sb無論從結構或從氧化還原的角度來看，都不會是-1 價的模型。

如果把 Sb 和 Se 的鍵結考慮進去，就會有另一種假設模型：Sb 和周圍的兩個 Sb 是 p 軌域和 p 軌域的鍵結，Sb 和 Se 視為有鍵結作用，因為 Se 的電負性高，所以電子偏向 Se 原子，則 Sb 價電荷為+1 價， ${}^1[\text{SbSe}]$ 整體的價電荷為-1，如果要符合電荷平衡， ${}^1[\text{GeSbSe}_2]$ 整體電荷需為+1，其中的 Ge 為+2 價，Sb 為+3 價。Ge 帶+2 價的化合物中，GeSe 就是一例，並且也是三配位的環境，Ge-Se 的平均鍵長為 2.56 Å，與 ${}^1[\text{GeSbSe}_2]$ 的 M-Se 這兩個陽離子位置的平均鍵長為 2.72 Å、2.7 Å 比較之下，有些差距，推測是因為 ${}^1[\text{GeSbSe}_2]$ 中的陽離子都是 Ge 和 Sb 的混合填佔，所以整體環境會比單純只填 Ge 原子來的大。 ${}^1[\text{SbSe}]^- {}^1[\text{GeSbSe}_2]^+$ 這樣的模型理論，之後也會從理論計算來做討論。

圖 2-7 中的橘色區塊為 ${}^1[\text{GeSbSe}_2]$ ，如果將 ${}^1[\text{SbSe}]$ 區塊中的 Se 包含進去，則最上面和最下面的陽離子都會各加入一顆 Se 原子，整個結構環境就和 Sb_2Se_3 相類似。

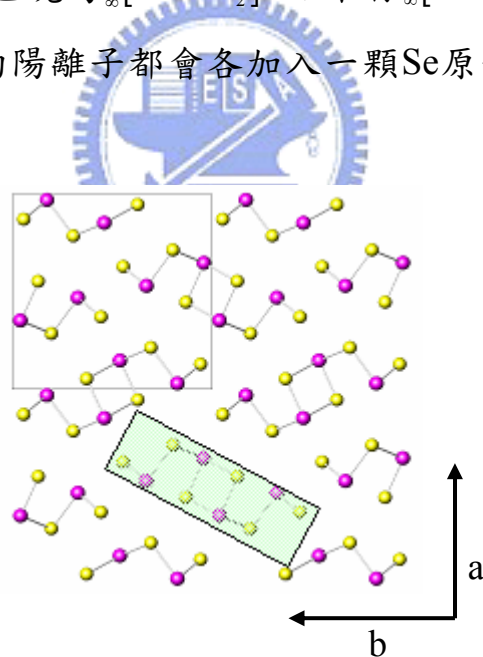


圖 2-7 Sb_2Se_3 沿著 c 軸投影粉紅色原子為 Sb，黃色原子為 Se

圖 2-7 為 Sb_2Se_3 對 c 軸投影的圖形，圖中以淺綠色框起來的區塊和 GeSb_2Se_3 中的 ${}^1[\text{GeSbSe}_2]$ 區塊相似，不同的地方在於圖 2-7 中的粉紅色原子是 Sb 百分之百填佔，而 GeSb_2Se_3 中的陽離子都是 Ge 和 Sb 原子混合填佔。以

下分別對這兩個區塊比較鍵長和陽離子的混合填佔，討論是否對鍵長有直接的影響。

表 2-6 GeSb₂Se₃的M1 和M2 配位環境和Sb₂Se₃鍵長比較

	M1(Å)		M2(Å)		Sb ₂ Se ₃
Se6	2.54	Se4	2.55	Se3	2.58
Se4	2.82	Se5	2.77	Se2	2.79
Se4	2.8	Se5	2.78	Se2	2.79
Se6	2.98	Se6	3.11	Se3	2.98
Se6	3.00	Se6	3.13	Se3	2.98
前三個鍵長 Avg	2.7195		2.7000		2.72

表 2-6 中列出GeSb₂Se₃中的M1、M2 和Sb₂Se₃的Sb原子周圍的配位環境。Sb、M1、M2 都有三個長的Se配位，兩個短的Se配位。另外，因為長的兩個Se鍵長平均為 3.00 Å和 3.12 Å，這樣的鍵長長度超過一般的Sb-Se的鍵長，所以配位視為未鍵結(non-bonding)，因此比較時都只考慮前三個Se原子和Sb的鍵結。¹⁹[GeSbSe₂]的結構上，M1-Se和M2-Se的平均鍵長分別為 2.72(2)Å和 2.70(1)Å，M1-Se平均鍵長和Sb₂Se₃的 2.72(1) Å相當接近。而Ge的共價半徑為 1.22 Å，1.22 Å小於Sb的共價半徑 1.38 Å，所以Ge和Sb這兩個原子混合填佔的M1 和M2 位置中，Sb原子比較適合放在M1 的位置上，Ge原子比較適合放在M2 的位置上。

如果從單晶的混合佔據結果來看(表 2-3)，M1 的 Sb 原子比例為 58.1%，M2 的 Sb 原子比例為 55.1%，所以 M1 比 M2 有較多 Sb 原子特性，此結果和配位環境一致。

再從bond valence¹⁹這一方面討論，利用bond valence的公式(1)，以半經驗法則來計算哪一個位置放哪一種原子比較合理，所以分別計算M1 和M2 這兩個位置應該放入Sb原子或Ge原子。

$$s_{ij} = \exp[R_l - R_{ij}/b] \text{-----} (1)$$

$$s_{ij} = \text{bond valence}$$

R_{ij} = bond length

R_1 = empirical (unit length)

b = universal value for the empirical parameter(0.37Å)

表 2-7 Sb2 和 Sb3 的 bond valence 比較表

位置	元素	R_1	R_{ij}	s_{ij}		R_1	R_{ij}	s_{ij}
Sb2	Sb	2.60	2.8226	0.5479	Ge	2.35	2.8226	0.2788
		2.60	2.7983	0.5851		2.35	2.7983	0.2977
		2.60	3.0033	0.3362		2.35	3.0033	0.1711
		2.60	2.9763	0.3617		2.35	2.9763	0.1840
		2.60	2.5376	1.1837		2.35	2.5376	0.6023
			3.0146				1.5339	
位置	元素	R_1	R_{ij}	s_{ij}		R_1	R_{ij}	s_{ij}
Sb3	Sb	2.60	2.5468	1.1546	Ge	2.35	2.5468	0.5875
		2.60	2.7812	0.6128		2.35	2.7812	0.3118
		2.60	2.7717	0.6287		2.35	2.7717	0.3199
		2.60	3.1374	0.2340		2.35	3.1374	0.1191
		2.60	3.1112	0.2512		2.35	3.1112	0.1278
			2.8814				1.4661	

表 2-7 分別計算 M1 和 M2 放入 Sb 原子和 Ge 原子所得之價電荷。計算結果發現，若 M1 放 Sb 原子，數值為 3.023，若 M2 放 Sb 原子，數值為 2.885，所以當 M1 放 Sb 原子時，其價數會比 M2 放 Sb 原子符合 Sb 帶三價的電荷，這和上述的鍵長比較與單晶混合佔據的結果相符合。

目前 bond valence 的文獻資料中，只有 Ge^{+4} 的 R_1 值，沒有 Ge^{2+} 的 R_1 數值，所以將 Ge^{+4} 的 R_1 數值代入 bond valence 公式中，計算出來的數值都在 +1.5 左右，和 +2 有些差距。但是價數越小， R_1 值越大，則 Ge^{2+} 的 R_1 值會比 Ge^{+4} 的 R_1 值大，最後算出來的 bond valence 數值應該會更接近 +2，符合了 ${}^I_2[GeSbSe_2]$ 中 Ge^{2+} 的模型。

C. 純化反應

純化實驗中， $\text{Ge}_{0.75}\text{Sb}_{2.25}\text{Se}_3$ 到 $\text{Ge}_{1.25}\text{Sb}_{1.75}\text{Se}_3$ 嘗試八種微調比例的反應，如表 2-8 所列，反應的條件是 550°C 恆溫三天，用 40 小時緩慢降溫至 450°C 。燒結出來的石英管裡產物分成兩種：一種是附在管壁上的柱狀晶體，另一種在管底一塊熔融狀的產物。均取黏附在管壁上的柱狀晶體測PXRD，但只有 $\text{Ge}_{1.15}\text{Sb}_{1.85}\text{Se}_3$ 和 $\text{Ge}_{1.2}\text{Sb}_{1.8}\text{Se}_3$ 這兩個比例具有純相，在PXRD圖中不具有 Sb_2Se_3 的雜訊號峰。圖 2-8 上半部為利用GSAS²⁰⁻²¹做單晶繞射數據理論計算所得之PXRD圖，下半段則為反應比例為 $\text{Ge}_{1.15}\text{Sb}_{1.85}\text{Se}_3$ PXRD圖。

如果將反應溫度調高到 800°C 以上，則不論哪一種微調比例，都會變成似玻璃的非結晶性化合物。PXRD圖中發現，這八種比例的訊號峰並沒有位移的現象，再經由Seebeck測量， $\text{Ge}_{0.75}\text{Sb}_{2.25}\text{Se}_3$ 和 $\text{Ge}_{1.25}\text{Sb}_{1.75}\text{Se}_3$ 這兩個比例皆為n-type的半導體，經由這兩項實驗發現 GeSb_2Se_3 無法微調其比例，並不具有固溶體(Solid solution)的性質。

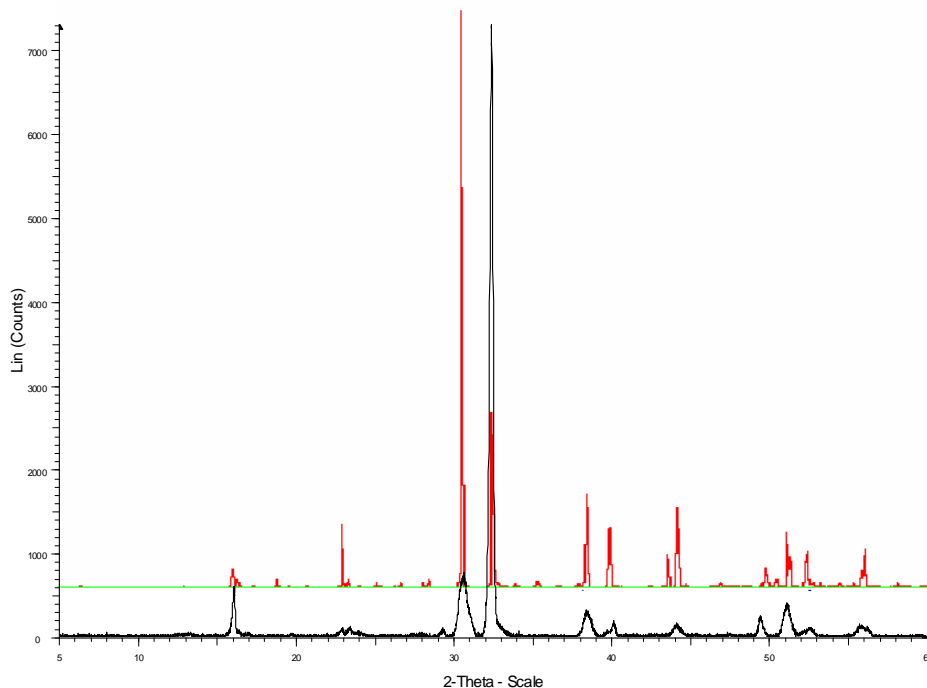


圖 2-8 上半段為單晶繞射數據理論計算所得之PXRD圖，下半段為 GeSb_2Se_3 PXRD圖。

表 2-8 GeSb₂Se₃的八種微調比例，均在相同的反應條件下，利用粉末X光繞射測出的結果

	化合物比例	PXRD 結果
1	Ge _{0.75} Sb _{2.25} Se ₃	GeSb ₂ Se ₃ (M), Sb ₂ Se ₃ (m)
2	Ge _{0.8} Sb _{2.2} Se ₃	GeSb ₂ Se ₃ (M), Sb ₂ Se ₃ (m)
3	Ge _{0.85} Sb _{2.15} Se ₃	GeSb ₂ Se ₃ (M), Sb ₂ Se ₃ (m)
4	Ge _{0.9} Sb _{2.1} Se ₃	GeSb ₂ Se ₃ (M), Sb ₂ Se ₃ (m)
5	Ge _{1.1} Sb _{1.9} Se ₃	GeSb ₂ Se ₃ (M), Sb ₂ Se ₃ (m)
6	Ge _{1.15} Sb _{1.85} Se ₃	GeSb ₂ Se ₃
7	Ge _{1.2} Sb _{1.8} Se ₃	GeSb ₂ Se ₃
8	Ge _{1.25} Sb _{1.75} Se ₃	GeSb ₂ Se ₃ (M), Sb ₂ Se ₃ (m)

M: major, m: minor

D. 物性測量

(1) 電導係數測量

將樣品壓成 5*1*1mm 大小的塊材，如圖2-9，測量電壓，可計算出當時溫度的電阻，電導係數(σ)=電阻*(面積/長度)，算出電導係數(σ)。

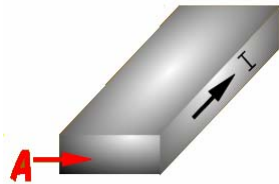


圖 2-9 利用壓片器，將塊材壓成 5*1*1mm 大小，A 為截面積，I 為長度

圖 2-10 是電導係數對溫度的曲線分佈圖，測量溫度從在 18K 到 270K，電導係數從溫度在 18K 時， $\sigma=16.738\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ，270K 時 $\sigma=28.02\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 在這個範圍內，曲線分佈均是半導體性質。

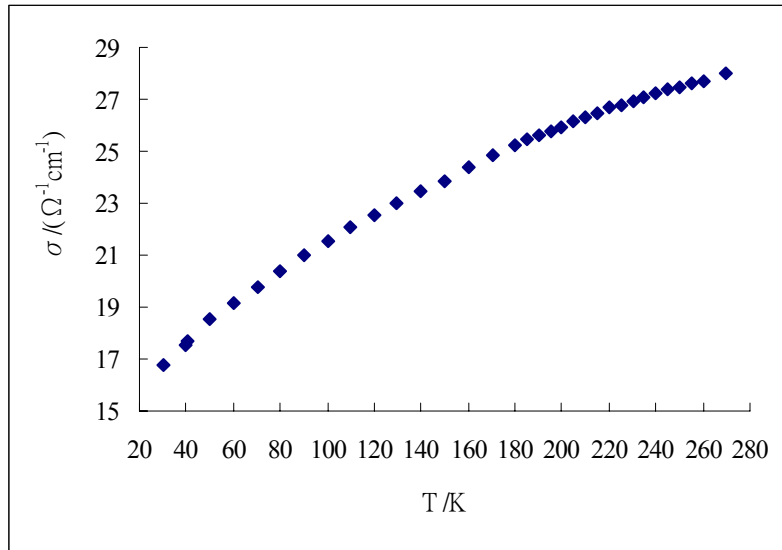


圖 2-9 GeSb₂Se₃電導係數測量 σ 對T作圖作圖

(2)Seebeck 係數測量

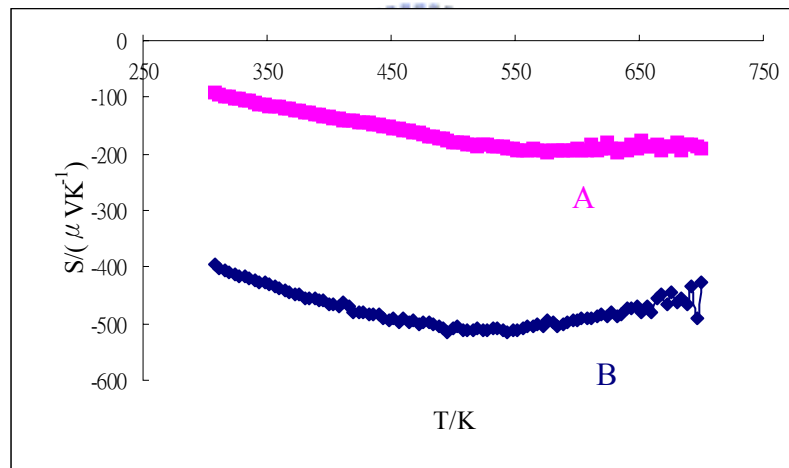


圖 2-10 圖中A線為商品化熱電片(致冷片)中n-type半導體(Bi₂Te₃)之Seebeck係數，B線為GeSb₂Se₃ Seebeck係數

將同樣大小的塊材測量Seebeck值，測量溫度從 300K~700K。商品化熱電片中n-type半導體，經XRD分析結果為Bi₂Te₃，其Seebeck值最大約 $-210\mu\text{VK}^{-1}$ ，而其p-type半導體部分由Bi_{0.55}Sb_{1.5}Te₃組成，Seebeck值最高達到 $300\mu\text{VK}^{-1}$ 。GeSb₂Se₃的Seebeck是負值，為n-type半導體，最大值約 $-395\mu\text{VK}^{-1}$ 。

表 2-9 Bi₂Te₃和GeSb₂Se₃在 300K的Power factor比較表

Material	ρ (Ω cm)	σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	α ($\mu\text{V}/\text{K}$)	Power factor ($\mu\text{W}/\text{cmK}^2$)
Bi ₂ Te ₃	1.20E-03	8.33E+02	-2.10E-04	36.75
GeSb ₂ Se ₃	3.47E-02	28.82	-3.95E-04	4.5

表 2-9 是GeSb₂Se₃和Bi₂Te₃在 300K時的熱電性質比較表，GeSb₂Se₃其 Power factor ($\sigma\alpha^2$)為 $4.5 \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ，相較於目前商品化材料常用之Bi₂Te₃²²在室溫下之Power factor可達 $36.75\mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ，GeSb₂Se₃之Power factor雖低於Bi₂Te₃，但是本實驗之電導係數(σ)測量，是將GeSb₂Se₃粉末壓成片後，用 400 °C退火三天後測量，但是因為這樣的塊材仍有晶粒邊界(grain boundary)，因此其真正的Power factor 應該大於 $4.5 \mu\text{W}/\text{cmK}^2$ 。代表熱電轉換效率之熱電優質為 $ZT= (\sigma S^2/\kappa) T$ ，所以還須考慮導熱度(κ)，但因儀器關係，導熱度目前尚未測量。



IV 電子結構

我們利用LMTO(LMTO=linear muffin tin orbitals)理論計算方法²³⁻²⁴，來得到DOS(Density of state)、BAND (Band Structure)、COHP(Crystal Orbital Hamilton Population)的三種形式圖，用來瞭解此化合物之電子結構和原子間的作用力與物理性質。

LMTO 需要輸入原子位置來作計算，對有混合佔據的系統，要做運算比較困難。因為每個位置只能輸入一種原子，跟實際晶體的情況不能完全吻合，所以如果由 A 原子和 B 原子混合佔據一個位置，則分別做兩次 LMTO 計算由 A 填入混合佔據的位置和由 B 填入混合佔據的位置，並比較這兩次的計算結果和實際情況的差異再以討論。或假如單位晶胞內有一個由 A、B 原子各 50%比例的位置，則將單位晶胞變成兩倍或更多，然後依比例分別填入元素做運算，但如果單位晶胞很大或混合佔據之位置不只一個時，運算 LMTO 的電腦需要較大的記憶體和硬碟空間。

GeSb₂Se₃這個系統中，M1 和M2 這兩個位置由Ge、Sb混合填佔，理論計算分別計算兩種模型，模型 I：M1 填入Sb原子、M2 填入Ge原子，模型 II：M1 填入Ge原子、M2 填入Sb原子。而兩種模型計算出來的BAND均為間接能隙。最後計算的總能量以模型 I 要低於模型 II，其能量差為 1.3918eV/cell。這樣的結果符合之前結構部分的討論，M1 具有明顯的Sb原子特性，而M2 和周遭Se距離比較適合放入Ge，所以最後的理論計算皆用模型 I 來做計算。計算結果的k-point達到 360 個點以後，畫出DOS、BAND、COHP等圖來說明和結構上的說法是否一致。圖中的E_F (Fermi level) 顯示在電子填滿的最高能階之電子密度為零，且E_F放置在 0 eV的位置。

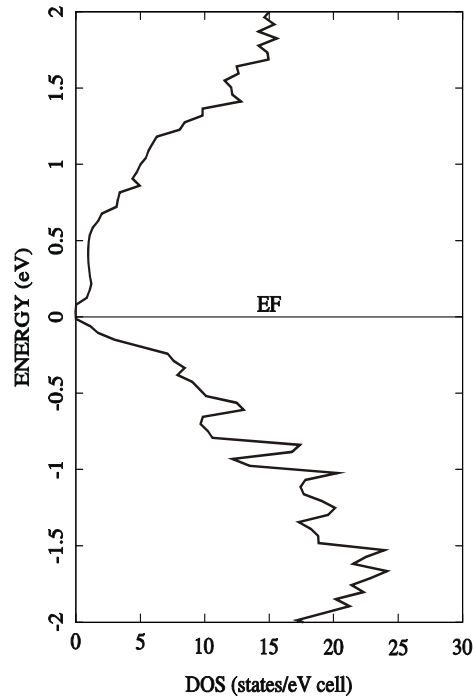


圖 2-13 GeSb₂Se₃DOS圖 $E_{\text{gap}}=0.08$

圖 2-13 是利用LMTO方法算出來的DOS圖，此模型的理論計算結果顯示此材料具有半導體性質，和電導係數的結果相符合。從圖中可以看出Valence band和Conduction band之 $E_{\text{gap}}=0.08\text{eV}$ ，這樣小的能隙應該具有高的電導係數，但是實驗的數值卻沒有想像中的高，可能跟直接能隙和間接能隙有關係，針對此點，在band structure再加以討論。

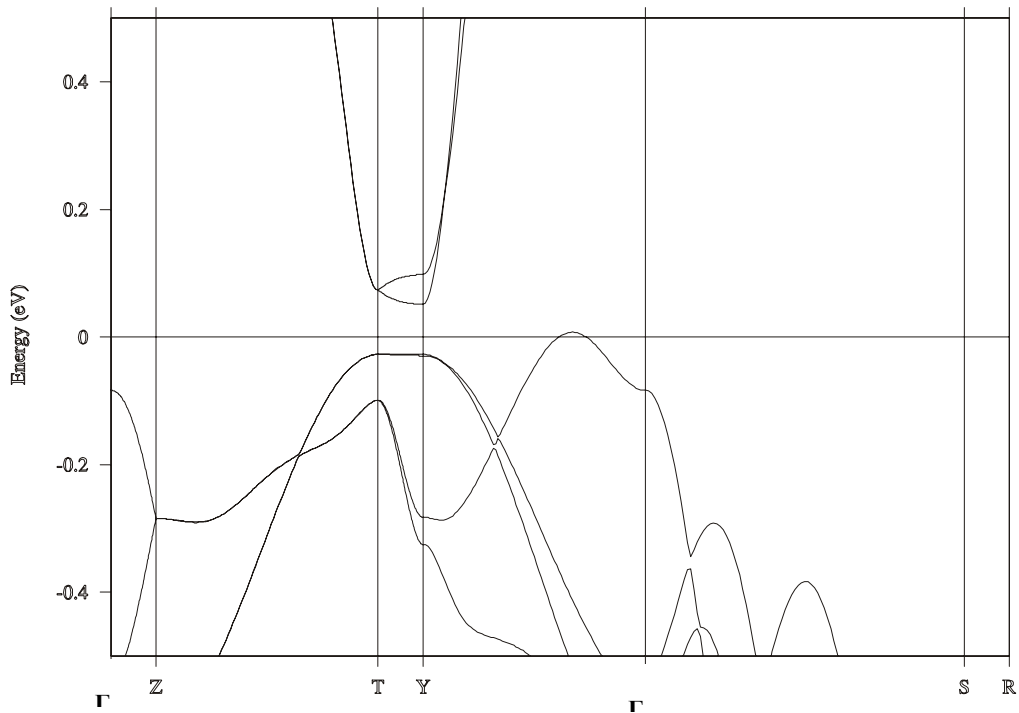


圖 14 M2Ge 所算出來的 band structure

圖 2-14 中，band structure 是間接能隙，間接能隙的電子要從導電帶跳到價電帶會有動量差，導致電導係數比直接能隙還要差，但是介於 T 和 Y 之間的導電帶和價電帶相當接近，如果在結構上兩個位置也很相近的話，或許電子可以直接從這個地方傳輸，而不是經由最靠近 Fermi level 的地方傳輸，則電導係數可能可以提高。

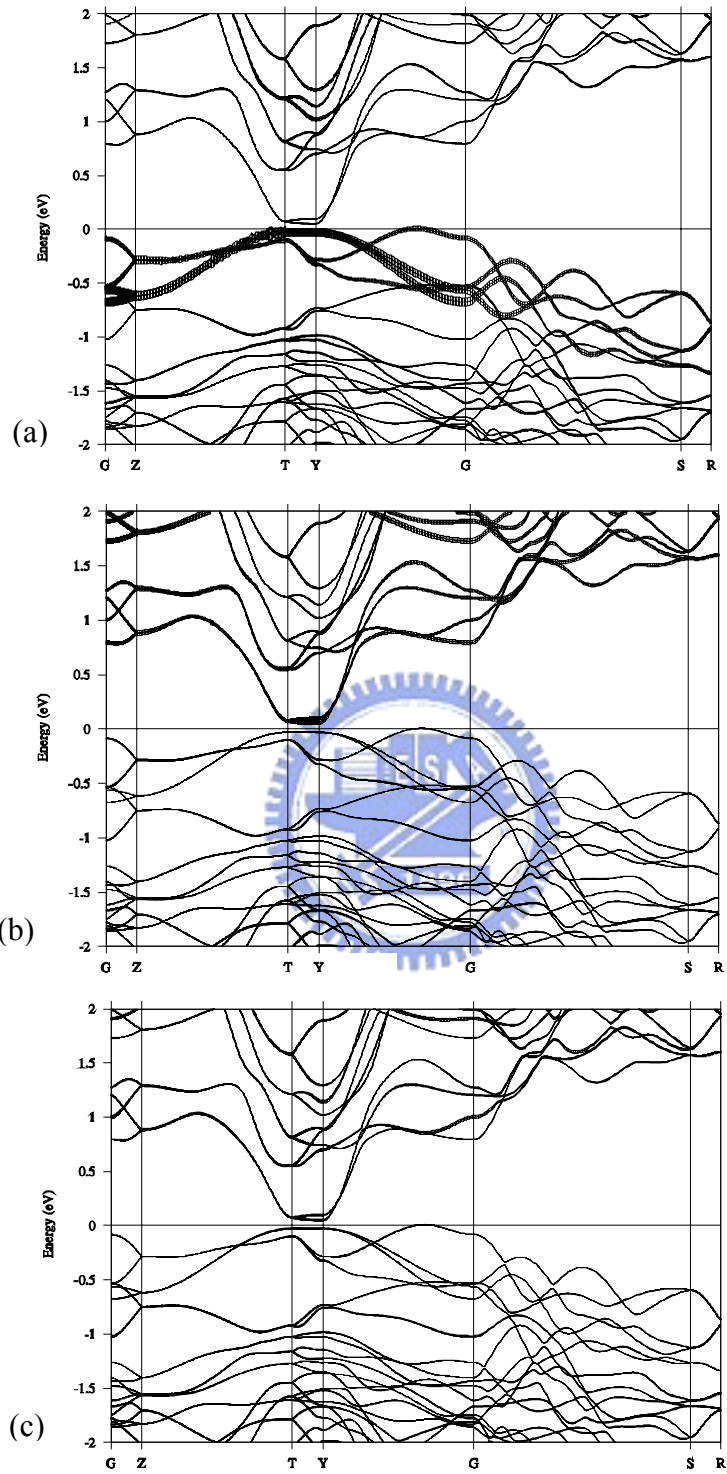


圖 2-15 FAT BAND 圖(a)Sb1 貢獻度(b)M1Sb 貢獻度(c)M2Ge 貢獻度

圖 2-15 FAT BAND 圖，最靠近 Fermi level 價電帶的原子貢獻是 $^{100}\text{[GeSbSe}_2\text{]}$ 區塊中的 M1 原子，而最靠近 Fermi level 導電帶的原子貢獻是 $^{100}\text{[SbSe]}$ 區塊中的 SB1 原子。在 band structure 說明可以利用 T 到 Y 之間兩條能帶來傳導電子，這個假設似乎不能成立，因為依照 FAT BAND 來看，電子傳遞的方式可能有兩種：第一種是藉由最靠近 Fermi level 的兩條能帶來傳輸，不過因為是間接能隙，所以電子躍遷不易；第二種方式是在 T 到 Y 之間，這兩條能帶也靠很近，但是因為分別屬於 SB1 原子和 M1，兩個原子在結構上來說，間隔了 M2 和 Se，所以電子傳遞也同樣不好，這或許可以解釋為什麼即使能隙小，但是電導係數卻沒有很高的原因。

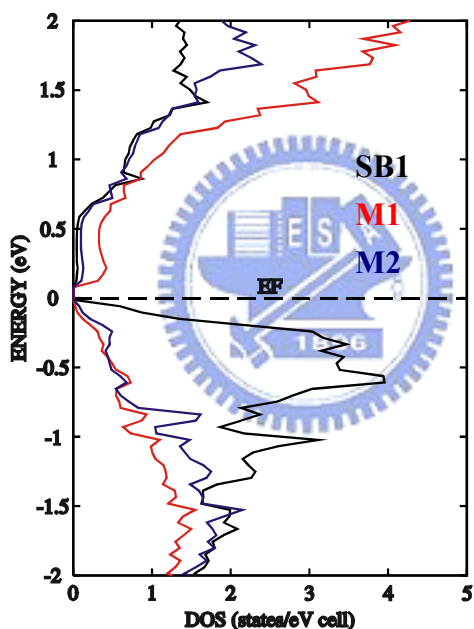


圖 2-16 GeSb_2Se_3 的 partial DOS 圖，黑色線是 SB1 的貢獻，紅色線是 M1 的貢獻，藍色線是 M2 的貢獻

圖 2-16 是 GeSb_2Se_3 對於陽離子的 partial DOS 圖，在 Fermi level 以上的部分，貢獻度依序是 $\text{M1} \rightarrow \text{M2} \rightarrow \text{SB1}$ ，在 Fermi level 以下貢獻度是 $\text{SB1} \rightarrow \text{M2} \rightarrow \text{M1}$ ，這和 FAT BAND 所得到的結果是一樣的，也說明了即使能隙很小，但如果電子要從 SB1 能階跳到 M1 能階並不容易。

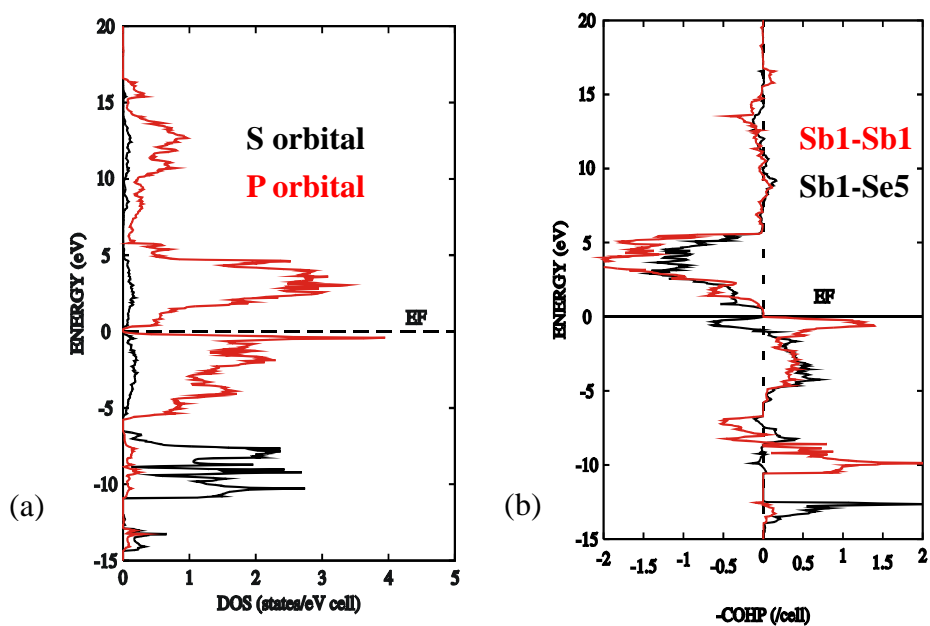


圖 2-17 (a)Sb1 的 Partial DOS 圖，紅色線為 p 軌域貢獻，黑色線為 s 軌域貢獻 (b)COHP 紅色線為 Sb1-Sb1 所提供，黑色線為 Sb1-Se5。

圖 2-17(a)為 $^1[\text{SbSe}]$ 中 Sb1 的 Partial DOS 圖，紅色線為 p 軌域貢獻，黑色線為 s 軌域貢獻，圖 2-17(b)是針對 $^1[\text{SbSe}]$ 中 Sb1 這個原子，畫出 Sb1-Sb1 和 Sb1-Se5 的 COHP 圖。零點線條之右邊為鍵結，而左邊則表示反鍵結，紅色線代表 Sb1-Sb1 的鍵結情形，黑色線代表 Sb1-Se5 的鍵結情形。而從圖 2-17(a)Partial DOS 證明在 Fermi level 以下，Sb1 的 P 軌域貢獻集中在 0~-5 eV，圖 2-17(b)COHP 圖中 Sb1-Sb1 的電子在 0~-5 eV 有很強的鍵結作用。這兩個結果顯示，Sb-Sb 鍵結屬於共價鍵。

Sb1 和 Se5 距離為 2.6205 Å，而 Sb-Se 的 COHP 雖然在 Fermi level 以下有反鍵結的部分，但整體的-ICOHP 為-2.1518eV/cell，如果在 $^1[\text{SbSe}]$ 區塊中的 Sb 價電荷為-1 價的模型時，Sb1 和 Se5 就存在著孤對電子的斥力，其-ICOHP 數值不會為-2.1518eV/cell，而應該趨近於零或是正值，這個理論計算可以證明 Sb1 和 Se5 的確有鍵結存在，所以 $^1[\text{SbSe}]$ 中 Sb 的價電荷不會是-1 價。

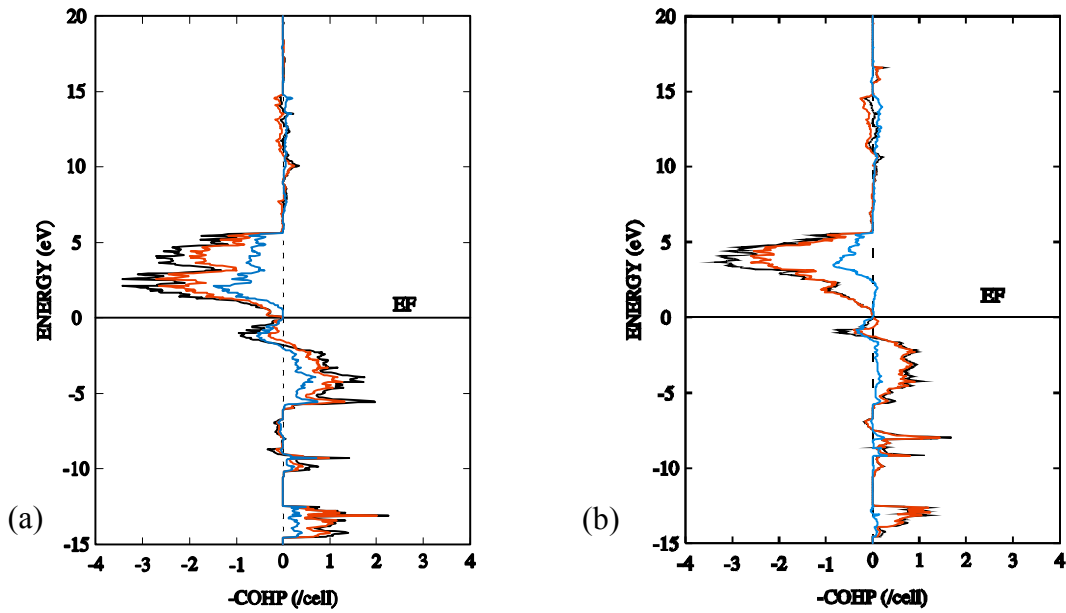


圖 2-18 (a)黑色線代表 M1Sb 和周圍五個 Se，紅色線代表 M1Sb 和周圍三個鍵長短的 Se，藍色線代表 M1Sb 和周圍兩個鍵長長的 Se
 (b)黑色線代表 M2Ge 和周圍五個 Se，紅色線代表 M2Ge 和周圍三個鍵長短的 Se，藍色線代表 M2Ge 和周圍兩個鍵長長的 Se

圖 2-18 說明了混合佔據 M1 和 M2 兩個位置分別放入 Ge 和 Sb 的 COHP 圖。(a)圖中黑色線是 M1Sb 和周圍五個 Se，(b)圖中黑色線為 M2Ge 和周圍五個 Se。M1 和 M2 位置的五個 Se 都是三個鍵長較短，兩個鍵長較長。再細分畫出鍵長短的 COHP 圖為紅色線，鍵長長的 COHP 圖為藍色線。如果將 COHP 的數值積分，可以得到-ICOHP 數值，如下表 2-10。藍色線只有在接近 Fermi level 的部分有一些鍵結，其餘 Fermi level 以下幾乎都是沒有鍵結，-ICOHP 數值在-0.1eV/cell 左右，表示鍵長長的這兩個數值鍵結能力都很小，幾乎為沒有鍵結，這和之前結構部分所下的結論是相符合的。而紅色線在 Fermi level 以下都是鍵結，-ICOHP 數值都在-1~-2eV/cell 之間，所以幾乎所有的鍵結都是由三個短的鍵長所提供。M1 和 M2 和五個 Se 的鍵結關係應該：三個鍵長短的 Se 有鍵結，兩個鍵長長的 Se 是沒有鍵結的，為一個三配位的環境。

表 2-10 M1Sb 和 M2Ge 的周圍 Se 環境和-ICOHP 數值

M1Sb (A) -ICOHP(eV/cell)			M2Ge(A) -ICOHP(eV/cell)		
Se6	2.540	-2.471	Se4	2.550	-2.027
Se6	2.810	-1.004	Se6	2.770	-1.016
Se6	2.800	-1.060	Se6	2.780	-1.012
Se4	2.990	-0.407	Se5	3.120	-0.177
Se4	2.990	-0.412	Se5	3.130	-0.162



V 結論

在過去的文獻當中，Ge、Sb、Se這三種元素所形成的化合物皆是不具結晶性的玻璃態化合物。本章節中，使用固態合成法，成功地合成出具有結晶性的GeSb₂Se₃三元化合物，此種晶體結構非常獨特，在已知結構中並未發現類似之結構。GeSb₂Se₃三元化合物具有 $^{\infty}[\text{SbSe}]^{-}$ $^{\infty}[\text{GeSbSe}_2]^{\dagger+}$ 這兩種區塊。 $^{\infty}[\text{GeSbSe}_2]^{\dagger+}$ 中的陽離子M1、M2 填佔位置的電子密度應該是Ge和Sb混合填佔，從環境與配位鍵結判斷M1 的性質比較偏向Sb原子的性質，M2 則偏向Ge原子的性質。另外一個特殊的結構是 $^{\infty}[\text{SbSe}]^{-}$ ，其中Sb的價電荷+1價，在過去文獻中從未發現，最後得到的比例為(Ge₁)⁺²(Sb₁)⁺³(Sb₁)⁺¹(Se₃)⁻²。

從 LMTO 理論計算中，算出來 DOS 和其他理論計算圖形所採用的模型是 M1 代入 Sb 原子，M2 代入 Ge 原子。DOS 圖看出，能隙約在 0.08eV，是具有半導體性質，而 Band structure 中得到的是間接能隙。

熱電性質方面，電阻隨著溫度升高而降低，具有半導體性質。而在室溫下的電導系數是 28.82Ω⁻¹cm⁻¹，Seebeck係數是-396μVK⁻¹，為n-type性質的半導體，power factor數值為 4.5μW/cmK²，是相當具有潛力的熱電材料。這一系列的化合物曾嘗試做過同族元素的替換，而實驗部分仍在進行中。

VI. 參考文獻

1. Feutelais, Y.; Rodier, L. B.; Agafonov, N. *Trudy Instituta Kristallografii, Akademiya Nauk SSSR.* **1954**, *10*, 76-83.
2. Agaev, K. A.; Talybov, A. G. *Kristallografiya.* **1966**, *11*, 454-456.
3. Shelimova, L. E.; Karpinskii, O. G.; Kretova, M. A.; Kosyakov, V. I.; Shestakov, V. A.; Zemskov, V. S.; Kuznetsov, F. A. *Neorg. Mater.* **2000**, *36*, 928-936.
4. Karpinskii, O. G.; Shelimova, L. E.; Kretova, M. A.; Fleurial, J. P. *J. Alloys Compd.* **1998**, *268*, 112-117.
5. Petrov, I. I.; Imamov, R. M.; Pinsker, Z. G. *Kristallografiya.* **1968**, *13*, 417-421.
6. Petkov, V.; Qadira, D.; Shastri, S.D. *Solid State Commun.* **2004**, *129*, 239-243.

7. Cernosek, Z.; Holubova, J.; Cernoskova, E.; Frumar, M. *Journal of optoelectronics and advances materials*. **2001**, *3*, 459-462.
8. Vateva, E.; Savova, E. *J. Non-Cryst. Solids*. **1995**, *193*, 145-148.
9. Cervinka, L.; Bergerova, J.; Tichy, L. *J. Non-Cryst. Solids*. **1995**, *193*, 45-48.
10. Wakkad, M. M.; Shokr, E. K.; Mohamed, S. H. *J. Non-Cryst. Solids*. **2000**, *265*, 157-166.
11. Kim, S. J.; Park, Y. D.; An, S. H.; Kim, S. Y. *Thin Solid Films*. **2004**, *455*, 675-678.
12. Savova, E.; Skordeva, E.; Vateva, E. *J. Phys. Chem. Solids*. **1994**, *55*, 575-578.
13. SAINT Version 4; Siemens Analytical X-ray Instruments Inc.: Madison, WI. **1995**.
14. Hoenle, W.; Schnering, H.G. *Zeitschrift fur Kristallographie*. **1981**, *155*, 307-314.
15. Cromer, D.T. *Acta Crystallographica*. **1959**, *12*, 41-45.
16. Schnering, H.G.; Hoenle, W.; Krogull, G. *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B*. **1979**, *34*, 1678-1682.
17. Deller, K.; Eisenmann, B. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *425*, 104-108.
18. Keller, R.; Holzapfel, W. B.; Schulz, H. *Physical Review, Serie 3. B - Solid State*. **1977**, *16*, 4404-4412.
19. Keefe, M. O.; Brese, N. E. *J. Amer. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3226-3229.
20. Von Dreele, R. B.; Jorgensen, J. D.; Windsor, C. G. *J. Appl. Crystallogr.* **1982**, *15*, 581.
21. Larson, L. C.; Von Dreele, R. B.; LANSCE, Msh805; Los Alamos National Laboratory: Los Alamos, NM, **1995**.
22. Rowe, D. M.; P. D.; D. Sc, *Handbook of Thermoelectrics*.
23. Andersen, O. K. *Phys. Rev B*, **1975**, *12*, 3060.
24. Andersen, O. K. *Jepsen, O. Phys. Rev. Lett.* **1984**, *53*, 2571-2574.

第三章 四元系統：Sr₃GeSb₂Se₈

摘要

新的四元化合物Sr₃GeSb₂Se₈和Sr₃SnSb₂S₈，使用固態法合成出來，將反應元素封在真空石英管中進行真空燒結，反應溫度設定在 750°C 恆溫三天，緩慢降溫至 500°C，再自然降溫至室溫。Sr₃GeSb₂Se₈和Sr₃SnSb₂S₈這兩個晶體的結構測定都是斜方晶係，空間群是Pna2₁，Sr₃GeSb₂Se₈晶胞常數為a = 12.633Å，b = 4.3006Å，c = 28.693Å，V = 1558.8 Å³(Z =4)，R1/wR2=0.0515/0.1235，GOF=1.077，Sr₃SnSb₂S₈晶胞常數為a = 12.037(2)Å，b = 4.2026(8)Å，c = 27.785(6)Å，V = 1405.5(5) Å³ (Z =4)，R1/wR2=0.0573/0.1203，GOF=1.011。

在過去的文獻當中，並沒有這些元素所組合成的四元化合物，也沒有相類似的結構。在Sr₃GeSb₂Se₈結構中，具有四面體的¹[GeSe₄]⁴⁻和共邊的雙四角錐形的¹[Sb₂Se₈]⁰⁻單元，這兩種單元被Sr原子所區隔開來。

Sr₃GeSb₂Se₈和Sr₃SnSb₂S₈這兩個化合物是利用相同的實驗條件所合成出來，具有相同的結構。但在Sr₃SnSb₂S₈中，Sn和Sb的電子數只差 1，無法用單晶結果來判斷這兩個原子填佔的位置，所以利用相同結構的Sr₃GeSb₂Se₈來決定Sb和Sn的填佔位置和混合填佔的比例。

Sr₃GeSb₂Se₈在空氣中可能會與水或氧反應，所以無法測量其物理性質，若測量還未變質時的電阻，大約在 1MΩ之間。而Sr₃SnSb₂S₈則仍無法確定是否會和水或氧反應，因此，並沒有進行物理性質的測量。

I. 緒論

關於含有Ge-Sr-X(X=S、Se)的化合物中，在1970年左右，Maurin, M. 實驗室做出 Sr_2GeS_4 ¹，Teske, C.L. 實驗室做出 $\text{SrCu}_2\text{GeS}_4$ ²，最近有Johrendt, D實驗室在2000年做出的 $\text{Sr}_2(\text{Ge}_2\text{Se}_5)$ ³，2001年做出的 $\text{SrCu}_2(\text{GeSe}_4)$ ⁴，2003年做出的 $\text{Sr}_2(\text{GeSe}_4)$ ⁵，除了上述這些化合物之外，並沒有其他與Ge、Sr、Se相關的系列化合物。這一系列的化合物中，Ge和Cu都是四面體的環境AQ₄(A=Cu、Ge)(Q=S、Se)。

如果將Ge換成Sn原子，上述的化合物包括 Sr_2SnS_4 ⁵、 $\text{SrCu}_2\text{SnS}_4$ ⁶都曾被成功地合成出來，但其餘的化合物目前並無任何文獻記載。而在Sr、Sb、Se的三元化合物中，也沒有已知化合物，只有Sr、Sb、S的相關化合物，如Schaefer, H實驗室所做的 $\text{Sr}_3\text{Sb}_4\text{S}_9$ ⁷和Kanatzidis, M.G.實驗室所做的 $\text{Sr}_6\text{Sb}_6\text{S}_{17}$ ⁸。

$\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ 和 $\text{Sr}_3\text{SnSb}_2\text{S}_8$ 是相當新穎獨特的結構。關於Sr的三元化合物中，Sr和IV族、V族和S或Se所形成的例子並不多，例如 $\text{Sr}_3\text{Sb}_4\text{S}_9$ 、 Sr_3SnSe_5 、 $\text{Sr}_6\text{Sb}_6\text{S}_{17}$ ，這些化合物的結構被Sr原子所區隔開來，但環境都分別只有四面體或是五配位，這兩個化合物的Sb都是三配位或五配位的環境，Sr原子將SbS區塊分隔開來。

本章節最初的構想是希望從 $\text{Sr}_3\text{Sb}_4\text{S}_9$ 比例衍生出來，以期得到 $\text{Sr}_3\text{Sb}_2\text{Ge}_2\text{Se}_9$ 的化合物，但最後可能是電荷平衡的原因，所以生成了符合價電平衡的比例： $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ 。這個新的結構，結合了兩種三元化合物的區塊，分別是四面體的 ${}^1[\text{GeSe}_4]^{4-}$ 和共邊的雙四角錐的 ${}^1[\text{Sb}_2\text{Se}_8]^{10-}$ ，而這兩種區塊又分別被Sr原子所區隔開來，形成了兩種區域。

$\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ 在空氣中會與水和氧產生反應，形成橘色結晶的新氧化物，但因為這個氧化物在空氣中並不穩定，目前只能得到初步的模型。

II 實驗

A. 反應試劑

在此次的實驗反應中，所用的藥品包括 powder Selenium(Se) 99.999%，-200 mesh Alfa Aesar，Antimony(Sb) 99.50%，-325 mesh Alfa Aesar，tin(Sn) 99.8%，-325 mesh Alfa Aesar，sulfur(S) 99.5%，-325 mesh Alfa Aesar 和 Germanium(Ge) 99.999%，-100 mesh Alfa Aesar，block Strontium(Sr) 99.0% Alfa Aesar，所有藥品皆儲存於手套箱中，以避免摻有水氣或變質。

B. 合成

(1) $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$

$\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ 這個四元晶體的反應條件，在無氧及無水且充滿氫氣之手套箱內，取元素態鋁、銻、銻、硒為起始物，以 Sr : Ge : Sb : Se = 3 : 2 : 2 : 9 比例，裝填在內部真空達 10^{-4} Torr 的石英管中（長 15 公分，內徑 9 公釐），避免元素在反應過程中和氧氣產生反應，用氫氧焰快速將石英管封住後置入高溫爐(Thermolyne furnace 1300 Iowa, USA)，設定高溫爐溫度 750 °C 恆溫三天，以 1.2 °C/hr 的降溫速率降溫至 550 °C，之後自然降溫至室溫。將 $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ 從高溫爐取出石英管，管底部分有明顯和管壁反應的黑褐色塊狀化合物。因為怕含有鋁的化合物會與水或氧反應，所以將石英管放入手套箱中開管，測量粉末 X 光繞射 (Bruker AXS D8 Advance (Leipzig, Germany)) 時，在樣品上貼上膠帶以防止粉末快速和氧或水反應。經比對 JCPDS 資料庫後認為可能具有未知相，所以進一步挑取晶體測其晶胞。將測完的粉末撕開膠帶後放在室溫環境下，約過一個小時後發現粉末膨脹，可能是與水或氧反應，此外，把膨脹的粉末再去測一次粉末 X 光繞射，得到之訊號峰與之前完全不一樣，而且已經沒有明顯的訊號峰，似乎是沒有結晶性的粉末，所以判定這個四元晶體是怕水怕氧的化合物。

(2) $\text{Sr}_3\text{SnSb}_2\text{S}_8$

參考(a)所做出來的 $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ ，利用相同的比例，將 Ge 改成 Sn，Se 改

成S，在無氧及無水狀態下充滿氫氣之手套箱內，取元素態鋇、錫、銻、硫為起始物，以Sr : Sn : Sb : S = 3 : 1 : 2 : 8 比例，裝填在內部真空達 10^{-4} Torr 的石英管中（長 15 公分，內徑 9 公釐），避免元素在反應過程中與氧氣產生反應，用氫氧焰快速將石英管封住後置入高溫爐(Thermolyne furnace 1300 Iowa, USA)，因為怕Sr和石英管反應，所以採用緩慢生溫的條件，設定兩天的時間從室溫至 750°C ， 750°C 恆溫三天，以 $1.2^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 的降溫速率降溫至 550°C ，之後自然降溫至室溫。將 $\text{Sr}_3\text{SnSb}_2\text{S}_8$ 從高溫爐取出石英管，化合物並沒有和管壁反應，但並沒有特殊的晶體形狀。這個化合物並沒有像 $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ 的化合物一樣，在空氣下有明顯的變化，至目前為止，至少可以維持一個星期具有結晶性。

C. 結構測定

(1) $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$

(a) X 光單晶繞射(CAD4)

因為這個晶體怕水怕氧，所以將晶體從手套箱拿出來之後泡在礦物油中。選取塊狀晶體，挑選長寬高分別約為 $0.3*0.6*0.6\text{mm}^3$ 大小之晶體，使用AB膠將晶體沾黏於玻璃纖維上，置入CAD4 (CAD4 Enraf Nonius FR590) 單晶繞射儀做晶胞常數測定，在設定角度範圍內，讓機器任意尋找繞射點，待繞射儀收 25 個繞射點，得到一組晶胞常數結果，對照ICSD(Inorganic Crystal Structure Database)與SCI (Science Citation Index-Expanded)，並沒有比對出和已知物結構一樣的晶胞，所以判定可能是一個新化合物。

(b) X 光單晶繞射(CCD)

再將此一新化合物用單晶X光繞射分析儀 (Bruker smart 1000CCD Diffractometer system) 配有 graphite-monochromatized 的Mo靶 $K\alpha$ 輻射光源 ($\lambda=0.71073$)來收集數據(晶體到偵測器的距離為 5.000cm)，收集繞射數據是處於室溫。在室溫下對倒置空間中半個球體的繞射點拍照。繞射點的照相過程，是利用儀器配備的繞射裝置採取沿 Ω 軸 $0.3^{\circ}/\text{frame}$ 的掃描速率收集四

組共 2070 張照片，且每一張照片對晶體拍照的時間都在 60 秒左右，直到角度達到 $2\theta=56.54^\circ$ 。把收集到的晶體數據利用軟體Smart來篩選強度為 $I/\sigma > 20$ 的繞射點來決定晶胞常數，隨後利用 SAINT 軟體、SaintPlus⁹ 軟體以積分方式收集繞射數據、SADABS來作吸收校正，最後利用 SHELX-97 軟體以直接法(direct method)和最小平方法來進行結構精算解析。

在精算這個化合物的結構時，利用 atoms 此軟體來畫出 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、鍵長在空間中的排列是否合理，並由模型來計算出理論計算的 X 光粉末繞射圖譜，與實驗所得圖譜做比較，可判斷解出之晶體結構是否為主產物，或者是否含有其他雜質。

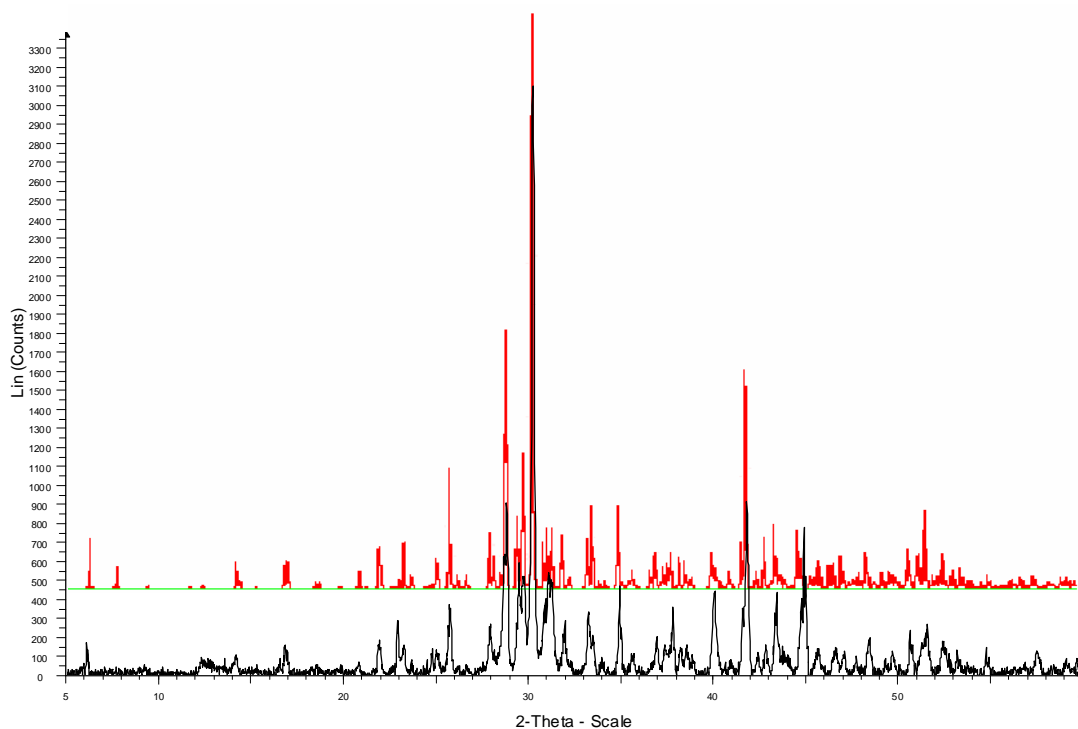


圖 3-1 上半段為單晶繞射數據理論計算所得之 PXRD 圖，下半段為 $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ PXRD 圖。

$\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ 由單晶精算後，最精確的化學式應該為 $\text{Sr}_3\text{Ge}_{0.95}\text{Sb}_{2.05}\text{Se}_8$ ，純化反應利用調整比例或改變溫度，因為 Sr 元素會和石英管管壁反應，所以

升溫過程必須緩慢進行，實驗結果發現，最適當的反應條件是三小時從室溫升溫到 250°C，再用 48 小時升溫到 750°C，750°C 反應 72 小時，以 1.2 °C/hr 降溫至 550°C，後自然降溫。用 Sr₃GeSb₂Se₈ 這個比例可以得到很純的產物，利用 GASA¹⁰⁻¹¹ 理論計算得到圖 3-1。圖 3-1 中，上半部為 GSAS 理論計算所得到的 X 光粉末繞射圖，對照下半部為 Sr₃GeSb₂Se₈ 實驗得到 X 光粉末繞射圖，圖中可以看出，並沒有 SrSe 或是其他二元不純相。

(2). Sr₃SnSb₂S₈

(a) X 光單晶繞射(CAD4)

這個四元化合物並沒有特別的晶體形狀，挑選塊狀的晶體，其長寬高分別約為 0.1*0.1*0.1mm³ 大小之晶體，使用 AB 膠將晶體沾黏於玻璃纖維上，置入 CAD4 (CAD4 Enraf Nonius FR590) 單晶繞射儀做晶胞常數測定，在設定角度範圍內，讓機器任意尋找繞射點，待繞射儀收 25 個繞射點，得到一組晶胞常數結果，和 Sr₃GeSb₂Se₈ 相當相似，猜測有可能為相同結構。使用 CAD4(Enraf Nonius FR590) 收晶體數據，收集 1/8 的晶體繞射點，為斜方晶系的最小單位，並做了六個高角度的 HKL 做吸收校正。

在精算這個化合物的結構時，利用 atoms 軟體來畫出 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、鍵長在空間中的排列是否合理，並由模型來計算出理論計算的 X 光粉末繞射圖譜，與實驗所得圖譜做比較，可判斷解出之晶體結構是否為主產物，或者是否含有其他雜質。

D. 物性測量

(1) 元素分析

Sr₃GeSb₂Se₈ 經測試發現應該可以在空氣下維持一個小時不與水或氧反應，所以在反應完後迅速取出塊狀晶體作元素分析，選取乾淨晶體表面，使用打點的方式來測量，發現裡面含有銻、銻、硒、鋇四種元素，並無氧元素的訊號峰，其比例列於表 3-1，所以判定此化合物為包含銻、銻、硒、

鋇等四種元素的四元化合物。這些元素並沒有重疊的訊號峰，而且在元素分析過程中，並沒有發現其他不純物，例如氧化矽或是其他元素出現。

表 3-1：Sr₃GeSb₂Se₈ EDX比例分析

Sr ₃ GeSb ₂ Se ₈	I	II	III	Ave	比例
Ge	3.61	3.09	4.96	3.887(1)	1
Sr	21.3	20.72	21.23	21.083(3)	5.4245
Sb	16.8	17.83	16.32	16.983(8)	4.36964
Se	58.3	58.36	57.49	58.050(5)	14.9357

(2) 電導係數

電導係數所要測量的樣品，須先將樣品用壓片器壓成大小為 5*1*1mm³ 的塊材，再置入高溫爐以溫度 670°C 來作高溫退火 (annealing) 以減少壓成塊材的晶界 (grain boundary)。電導係數的量測主要是以自組裝電阻測量儀，一台電壓計 (KEITHLEY 181 NANOVOLTMETER)，一台電流供應器 (KEITHLEY 224 PROGRAMMABLE CURRENT SOURCE)。在真空環境底使用四點探針法，將四條金屬銅線用銀膠等距黏附於壓成 5*1*1mm³ 大小的樣品上，從樣品外側兩端通入 0.1mA 電流，測量中間兩點電壓差，實驗測量溫度範圍在 180K~300K。

因為這個晶體在空氣下並不穩定，所以在從石英管打開後迅速壓片，用三用電表測量電阻，發現塊材的電阻大於 1MΩ，因電阻過大並非良好的熱電材料，所以並沒有作 Seebeck 的實驗。

(3) 熱分析

熱分析儀 (Seiko SSC 5000*) 測量數據在固定氮氣流速為 100 ml/min、升溫速率為 5 °C/min 的參數下，從 400°C 升到 920°C，吹氮氣使之自然降溫。

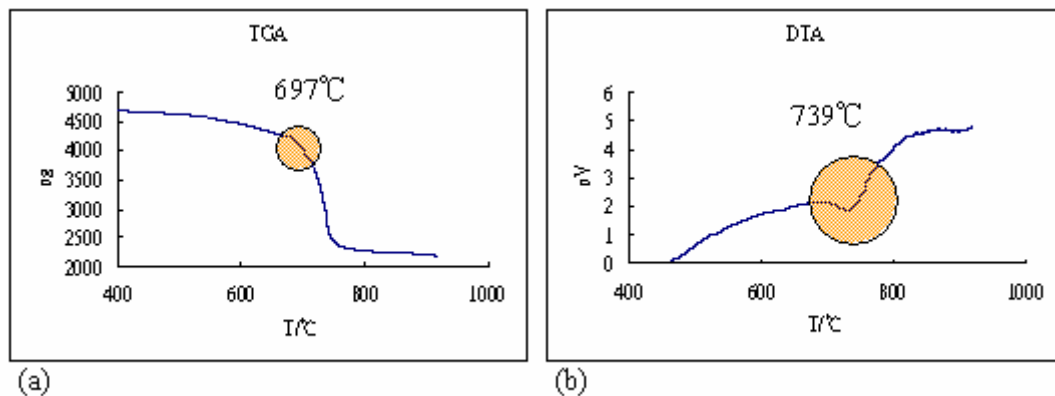


圖 3-2 $\text{Sr}_3\text{Sb}_2\text{GeSe}_8$ (a)TGA圖 (b)DTA圖

圖 3-2 是 $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ 的 DTA 圖，在 739 $^{\circ}\text{C}$ 的地方有一個訊號峰，對照 TGA 圖，在 TGA 圖中，除了 697 $^{\circ}\text{C}$ 有一個急速下降的訊號，並沒有其他重量下降的訊號，所以猜測這個化合物應該沒有熔點，直接昇華，或是這個溫度已經達到 Se 元素的沸點，所以觀察不到 $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ 的熔點或是沸點。另外，也可能是因為這個晶體怕水怕氧，所以測到的晶體已經氧化成另外一種化合物了。

III 結果與討論

A. 單晶解析

晶體原始的反應為Sr : Ge : Sb : Se = 3 : 2 : 2 : 9，以這樣的比例去燒結，期望得到四元的化合物。EDX的結果中，晶體裡面含有的元素有鍺、銻、硒和鋨。如果假定這個晶體為斜方晶系(orthorhombic)，此模型的internal R value為0.0497，藉消光效應可以決定此化合物的空間群，計算出兩種空間群分別是Pnma和Pna2₁。使用SHELXTL軟體以直接法分析晶胞中各原子的排列，並以最小平方法進行精算，而無論選擇Pnma或是Pna2₁，所解出來的R1 value都大約是0.05左右，R2 value約0.12，所以選擇對稱性高的空間群Pnma來精算這個四元化合物的模型，而最後從單晶數據得到的比例是Sr₃GeSb₂Se₈，晶體數據列於表 2~5。

衍生物Sr₃SnSb₂S₈的晶體數據使用WinGX轉檔，從消光效應來判斷其空間群也是Pnma和Pna2₁這兩個選擇，其R_{int}=0.1299。用SHELXTL的直接法解出晶胞中原子排列結構，再以最小平方法做精算。最初輸入的化學式就是以Sr₃Sb₂GeSe₈當作基本模型，將其中的元素替換成Sn和S，化學式變為Sr₃Sb₂SnS₈。選定和Sr₃Sb₂GeSe₈一樣的高對稱性的空間群Pnma後，以最小平方法進行第一次精算，所有陽離子和陰離子位置均和Sr₃GeSb₂Se₈一樣。再者，因X-ray繞射強度與原子之電子數相關，但在做四元Sr₃SnSb₂S₈新化合物分析時，Sn與Sb只差一個電子，所以從單晶繞射數據來看，並不能有效分辨Sn與Sb的位置，因此這兩個原子位置都以Sr₃Sb₂GeSe₈當作模型，來定原子位置和混合填佔的比例，最後得到的R1/wR2=0.0582/0.1221 晶體數據列於表 6~9。

表3-2. Sr₃GeSb₂Se₈ 單晶數據

Refined composition	Sr ₃ Sb ₂ GeSe ₈
Formula weight (g/mol)	1210.63
Instrument; Temperature	Smart CCD; 298(2)
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	orthorhombic
Space group, Z	<i>Pnma</i> (No.62)
<i>a</i> [Å]	12.633(4)
<i>b</i> [Å]	4.3006(14)
<i>c</i> [Å]	28.693(7)
<i>V</i> [Å ³]	1558.8(8)
θ _{min} , θ _{max} (deg)	1.50, 28.27°
Size(mm)	0.3*0.3*0.6
Independent, observed reflections (<i>R</i> _{int})	2188, 0.0497
<i>d</i> _{calcd.} [g/m ³]	5.158
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	34.153 mm ⁻¹
Reflections collected	17875
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Goodness-of-fit on F ²	1.077
R1, wR2 (all data)	0.0515, 0.1235
R1, wR2 (I > 2σ(I))	0.0586, 0.1276
Largest diff. peak and hole	6.411 and -4.209 e.Å ⁻³
$R1 = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$ $wR2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$	

表 3-3. 原子位置與熱參數 $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Atom	Site	x	y	z	U_{eq}	Site occ.	
M1		0.4547(1)	0.25	0.0672(1)	30(1)	Sb	0.94(2)
						Ge	0.05(2)
M2		0.2656(1)	0.25	0.4719(1)	31(1)	Sb	0.76(2)
						Ge	0.23(2)
M3		0.0716(2)	0.25	0.2178(1)	41(1)	Ge	0.65(2)
						Sb	0.34(2)
Sr(4)		0.1717(1)	0.25	0.6853(1)	19(1)		
Sr(5)		0.3056(1)	0.25	0.8433(1)	20(1)		
Sr(6)		0.4699(1)	0.25	0.5878(1)	27(1)		
Se(7)		0.0015(1)	0.25	0.3441(1)	18(1)		
Se(8)		0.1612(1)	0.25	0.1429(1)	21(1)		
Se(9)		0.2351(1)	0.25	0.2622(1)	21(1)		
Se(10)		0.3520(1)	0.25	0.3881(1)	19(1)		
Se(11)		0.1827(1)	0.25	0.5755(1)	28(1)		
Se(12)		0.3816(1)	0.25	0.9492(1)	37(1)		
Se(13)		0.1050(2)	0.25	0.0052(1)	36(1)		
Se(14)		0.0278(2)	0.25	0.7787(1)	88(1)		

表 3-4. $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ 各原子非均向熱參數(pm^2)

atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
M1	28(1)	45(1)	18(1)	0	0(1)	0
M2	22(1)	49(1)	21(1)	0	2(1)	0
M3	55(1)	35(1)	34(1)	0	-21(1)	0
Sr(4)	20(1)	17(1)	19(1)	0	2(1)	0
Sr(5)	26(1)	15(1)	19(1)	0	-2(1)	0
Sr(6)	29(1)	17(1)	35(1)	0	3(1)	0
Se(7)	18(1)	17(1)	19(1)	0	1(1)	0
Se(8)	19(1)	26(1)	17(1)	0	3(1)	0
Se(9)	24(1)	26(1)	13(1)	0	-1(1)	0
Se(10)	19(1)	20(1)	16(1)	0	0(1)	0
Se(11)	24(1)	40(1)	19(1)	0	3(1)	0
Se(12)	23(1)	64(1)	23(1)	0	-5(1)	0
Se(13)	33(1)	50(1)	24(1)	0	-5(1)	0
Se(14)	22(1)	217(4)	26(1)	0	8(1)	0

表 3-5. 原子間距離 (\AA) for $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$

Contacts	Distance (\AA)	Contacts	Distance (\AA)
M1-Se(7)	2.6110(2)	Sr(4)-Sr(4)	4.3006(2)
M1-Se(11)	2.7740(1)	Sr(5)-Se(12)	3.187(2)
M1-Se(12)	3.0200(2)	Sr(5)-Se(10)	3.2001(2)
M2-Se(10)	2.6421(2)	Sr(5)-Se(9)	3.2083(2)
M2-Se(13)	2.8642(2)	Sr(5)-Se(7)	3.2503(2)
M2-Se(12)	2.9170(2)	Sr(5)-Sr(5)	4.3006(2)
M3-Se(9)	2.428(2)	Sr(5)-Sr(6)	4.680(2)
M3-Se(8)	2.429(3)	Sr(6)-Se(8)	3.1420(2)
M3-Se(14)	2.4922(2)	Sr(6)-Se(13)	3.166(3)
Sr(4)-Se(11)	3.154(2)	Sr(6)-Se(10)	3.1883(2)
Sr(4)-Se(7)	3.1818(2)	Sr(6)-Se(11)	3.645(3)
Sr(4)-Se(14)	3.236(3)	Sr(6)-Sr(6)	4.3006(1)
Sr(4)-Se(8)	3.2505(2)	Sr(6)-Sr(5)	4.680(2)
Sr(4)-Se(9)	3.2984(2)	Sr(6)-Sr(4)	4.695(2)
Sr(4)-Sb(3)	4.002(2)		

表3-6. Sr₃SnSb₂S₈ 單晶數據

Refined composition	Sr ₃ SnSb ₂ S ₈
Formula weight (g/mol)	881.53
Instrument; Temperature	Smart CCD; 298(2)
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	orthorhombic
Space group, Z	<i>Pnma</i> (No.62), 4
<i>a</i> [Å]	12.037(2)
<i>b</i> [Å]	4.2026(8)
<i>c</i> [Å]	27.785(5)
<i>V</i> [Å ³]	1405.5(5)
θ _{min} , θ _{max} (deg)	1.47, 27.45°
Size(mm)	0.1*0.1*0.1
Independent, observed reflections (<i>R</i> _{int})	1835, 0.1232
<i>d</i> _{calcd.} [g/m ³]	4.166
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	17.998 mm ⁻¹
Reflections collected	2057
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Goodness-of-fit on F ²	1.011
R1, wR2 (all data)	0.0582, 0.1221
R1, wR2 (I > 2σ(I))	0.1088, 0.1429
$R1 = \sum F_0 - F_c / \sum F_0 $	$wR2 = \{ \sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)^2] \}^{1/2}$

表 3-7. $\text{Sr}_3\text{SnSb}_2\text{S}_8$ 原子位置與熱參數. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Atom	Site	x	y	z	Ueq	Site occ.	
M1		0.2358(1)	0.25	0.4717(1)	20(1)	Sb	0.94(2)
						Sn	0.05(2)
M2		0.0439(1)	0.25	0.0686(1)	19(1)	Sb	0.76(2)
			0.25			Sn	0.23(2)
M3		0.4373(2)	0.25	0.2159(1)	26(1)	Sn	0.65(2)
			0.25			Sb	0.34(2)
Sr(4)		0.2029(2)	0.25	0.8429(1)	13(1)		
Sr(5)		0.3275(2)	0.25	0.6835(1)	14(1)		
Sr(6)		0.0350(2)	0.25	0.5825(1)	24(1)		
S (7)		0.1472(4)	0.25	0.3910(2)	17(1)		
S(8)		0.4982(4)	0.25	0.3448(2)	12(1)		
S(9)		0.3408(4)	0.25	0.1408(2)	21(1)		
S(10)		0.2695(4)	0.25	0.2612(2)	16(1)		
S(11)		0.3236(5)	0.25	0.5751(2)	40(2)		
S(12)		0.4530(5)	0.25	0.7803(2)	51(2)		
S(13)		0.3870(6)	0.25	0.0045(2)	60(3)		
S(14)		0.1200(5)	0.25	0.9478(2)	78(4)		

表 3-8. $\text{Sr}_3\text{SnSb}_2\text{S}_8$ 各原子非均向熱參數(pm^2)

atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
M1	14(1)	28(1)	18(1)	0	0(1)	0
M2	18(1)	23(1)	17(1)	0	2(1)	0
M3	28(1)	23(1)	27(1)	0	12(1)	0
Sr(4)	15(1)	10(1)	13(1)	0	-3(1)	0
Sr(5)	12(1)	11(1)	17(1)	0	-1(1)	0
Sr(6)	27(1)	13(1)	31(1)	0	-3(1)	0
S(7)	16(2)	18(3)	16(2)	0	5(2)	0
S(8)	9(2)	13(2)	15(2)	0	-1(2)	0
S(9)	17(3)	21(3)	24(3)	0	11(2)	0
S(10)	17(3)	22(3)	10(2)	0	0(2)	0
S(11)	22(3)	73(5)	24(3)	0	0(2)	0
S(12)	16(3)	109(7)	28(3)	0	0(3)	0
S(13)	37(4)	128(8)	15(3)	0	1(3)	0
S(14)	16(3)	202(1)	16(3)	0	-1(2)	0

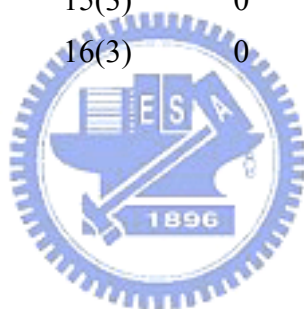
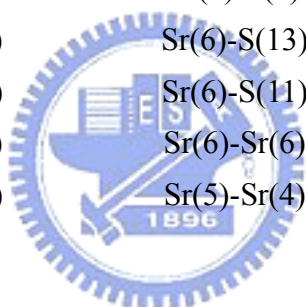


表 3-9. Sr₃SnSb₂S₈ 原子間距離

Contacts	Distance (Å)	Contacts	Distance (Å)
M1-S(7)	2.485(5)	Sr(4)-Sr(4)	4.2026(2)
M1-S(11)	2.726(5)	Sr(4)-Sr(6)	4.503(3)
M1-S(11)	2.726(5)	Sr(4)-Sr(5)	4.577(1)
M1-S(14)	2.805(4)	Sr(5)-S(13)	3.012(7)
M1-Sr(6)	3.914(2)	Sr(5)-S(8)	3.071(4)
M2-S(8)	2.468(5)	Sr(5)-S(9)	3.150(4)
M2-S(13)	2.644(4)	Sr(5)-S(12)	3.087(7)
M2-S(14)	2.918(5)	Sr(5)-S(10)	3.233(4)
M3-S(10)	2.380(5)	Sr(5)-Sn(3)	3.923(2)
M3-S(9)	2.386(6)	Sr(5)-Sr(5)	4.2026(8)
M3-S(12)	2.484(3)	Sr(6)-S(13)	3.003(7)
M3-Sr(5)	3.923(6)	Sr(6)-S(9)	3.047(4)
Sr(4)-S(10)	3.110(4)	Sr(6)-S(7)	3.125(4)
Sr(4)-S(7)	3.076(4)	Sr(6)-S(13)	3.161(5)
Sr(4)-S(14)	3.082(7)	Sr(6)-S(11)	3.481(6)
Sr(4)-S(8)	3.206(4)	Sr(6)-Sr(6)	4.2026(8)
Sr(4)-S(12)	3.476(6)	Sr(5)-Sr(4)	4.503(3)



B. 晶體結構分析

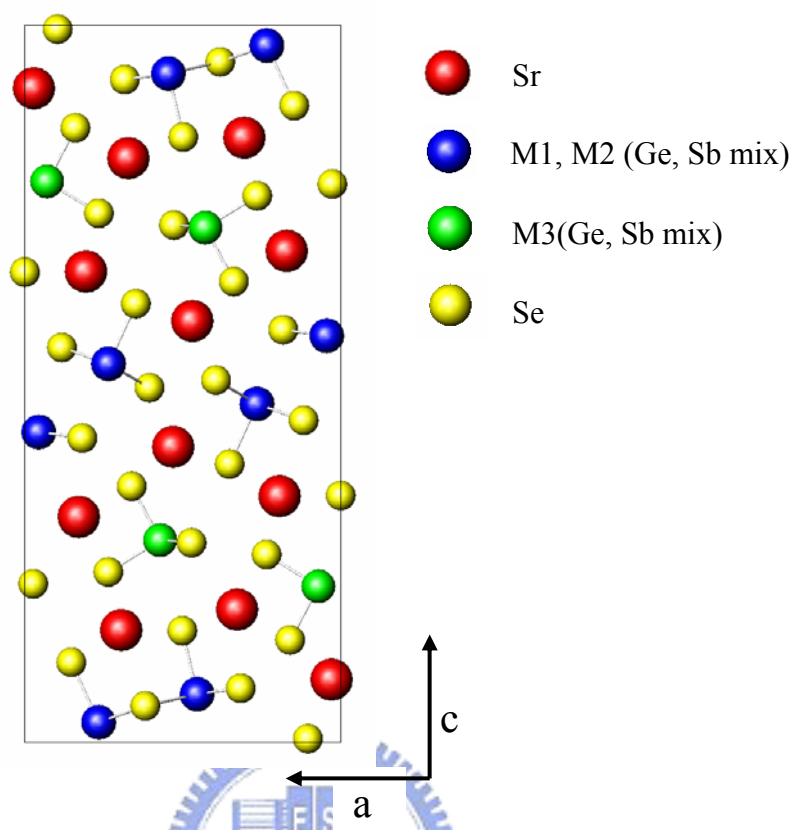


圖 3-3 $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ 晶體結構圖

圖 3-3 是從b軸投影的 $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ 晶胞圖。這個結構中的 Sr原子是用離子鍵的模型來做鍵結的。Sr3 原子旁邊有八個Se原子，Sr4 原子旁邊有七個Se原子，Sr5 原子旁邊有七個Se原子，鍵長平均約在 3.1~3.2 Å之間，這對離子模型來說是合理的。另外兩種陽離子，分別區分成兩種區塊，一種是 $^1[\text{GeSe}_4]^{4-}$ ，一種是 $^1[\text{Sb}_2\text{Se}_8]^{0-}$ 。Ge原子周圍有四個Se原子，形成扭曲的四面體，如圖 3-4(a)。如果和其他四面體比較其鍵長，在圖 3-4(b)中， GeSe_2 中四面體鍵長是 2.36Å， Sr_2GeSe_4 中四面體的鍵長約在 2.35~2.36Å，而 $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ 的鍵長分別是 2.43 Å和 2.49 Å，明顯長了一些，這符合單晶解出來的結構，因為在 $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ 的Ge原子裡混有 34% 的Sb原子，所以鍵長會明顯長一點。

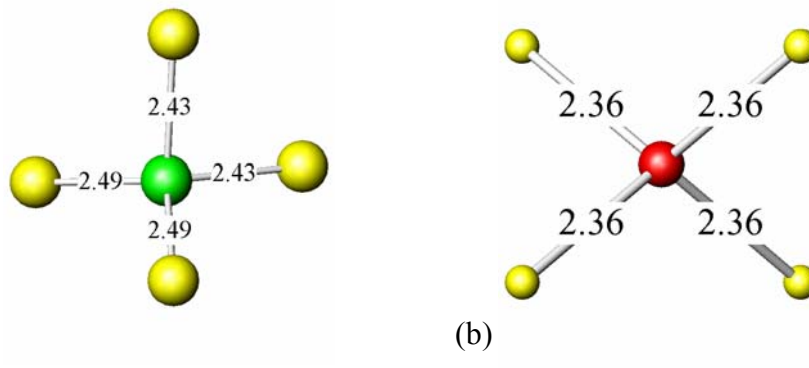


圖 3-4(a) $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ 中的 GeSe_4 區塊 (b) GeSe_2 中的 GeSe_4 區塊

表 3-10 GeSe_2 和 $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ 和 SrGeSe_4 中的四面體的鍵長比較

	$\text{GeSe}_2(\text{Å})$	$\text{GeSr}_3\text{Sb}_2\text{Se}_8(\text{Å})$	$\text{Sr}_2\text{GeSe}_4(\text{Å})$
Se	2.36	2.49	2.35
Se	2.36	2.49	2.35
Se	2.36	2.43	2.369
Se	2.36	2.43	2.354

M1 和 M2 的原子周圍都有三個近的 Se 原子兩個遠的 Se 原子，所以形成 ${}^1[\text{Sb}_2\text{Se}_8]^{10-}$ 的區塊如圖 3-5。

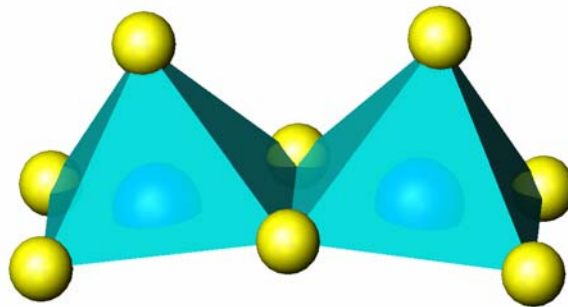


圖3-5 $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ 中 ${}^1[\text{Sb}_2\text{Se}_8]^{10-}$ 區塊黃色原子為Se

表 3-11 是 Sb_2Se_3 和 M1、M2 的鍵長比較。M1 有 94.46% 的 Sb 和 5.54% 的 Ge，M2 有 76.11% 的 Sb 和 23.89% 的 Ge，M1 和 M2 的 Sb 原子都佔有大部分，所以和 Sb_2Se_3 的鍵長並不會差太多。

表 3-11 Sb_2Se_3 和M1、M2 的鍵長比較

	$\text{Sb}_2\text{Se}_3(\text{\AA})$		M1(\AA)		M2(\AA)	
Se3	2.58	Se7	2.61	Se10	2.64	
Se2	2.79	Se11	2.78	Se12	2.86	
Se2	2.79	Se11	2.78	Se12	2.86	
Se3	2.98	Se12	3.01	Se13	2.92	
Se3	2.98	Se12	3.01	Se13	2.92	



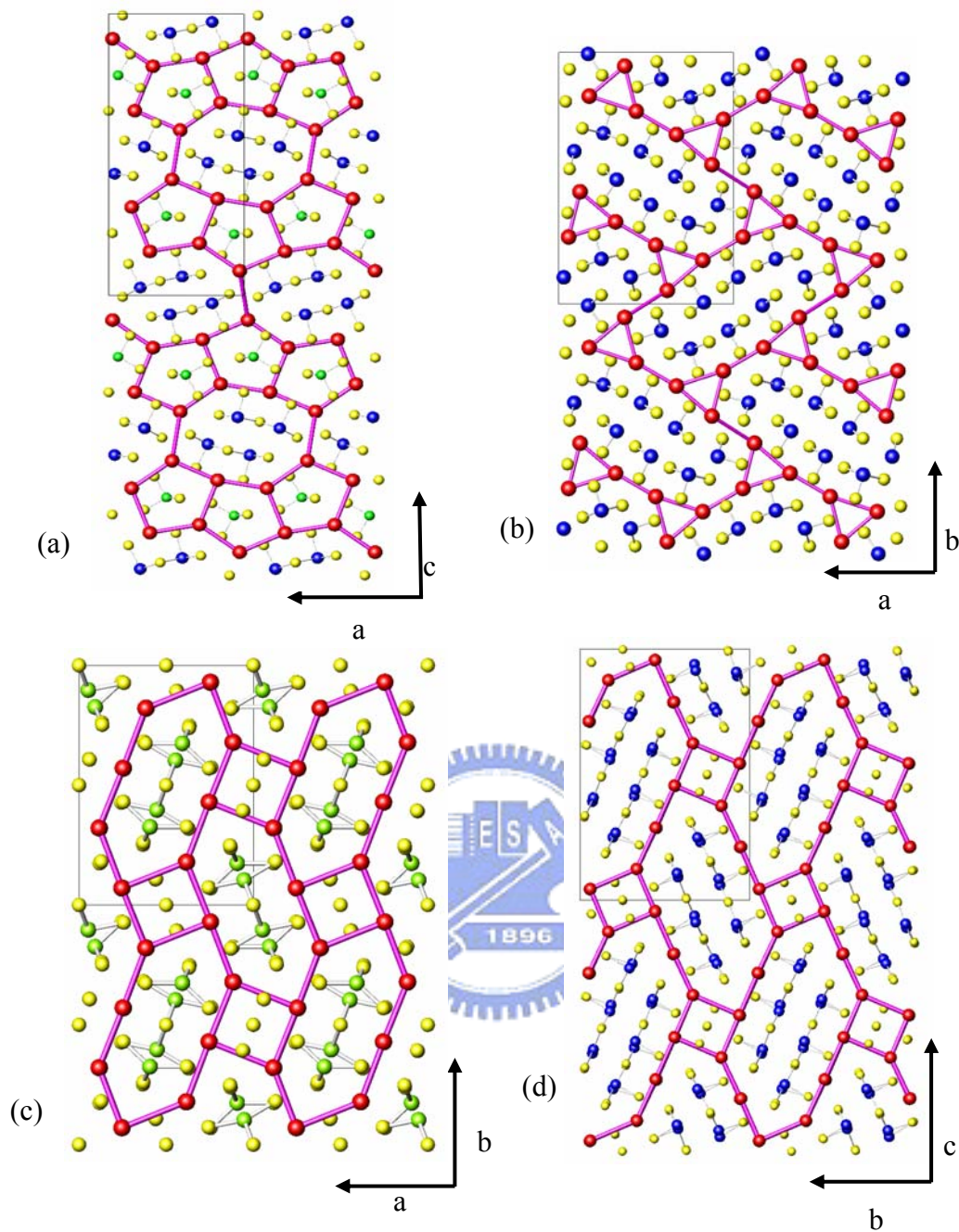


圖 3-6 假設Sr和Sr之間有鍵結，用粉紅色的鍵結顏色(a) $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ 沿著b軸投影，(b) $\text{Sr}_3\text{Sb}_4\text{S}_9$ 沿著c軸投影，藍色原子為Sb，黃色原子為S，紅色原子為Sr (c) Sr_3SnSe_5 沿著c軸投影，綠色原子為Sn，黃色原子為Se，紅色原子為Sr (d) $\text{Sr}_6\text{Sb}_6\text{S}_{17}$ 沿著a軸投影，藍色原子為Sb，黃色原子為S，紅色原子為Sr

圖 3-6 是 $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ 、 $\text{Sr}_3\text{Sb}_4\text{S}_9$ 、 Sr_3SnSe_5 、 $\text{Sr}_6\text{Sb}_6\text{S}_{17}$ 的比較圖，為了解釋結構，假設Sr和Sr之間有鍵結，用粉紅色的鍵結顏色，(b)圖和(d)中的Sb原子全部都是五配位，三個短的鍵，兩個長的鍵，和(a)中的Sb環境一樣。

(c)圖中的Sn原子，和(a)圖中的Ge具有相同的四面體環境，鍵長大約在2.5~2.6 Å之間。這四個化合物，同樣都是被Sr原子區隔開來， $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ 的結構大略可分成兩層區域，一層區域是四面體，一層區域是共邊雙四角錐，等於是綜合了(b)、(c)化合物的結構，在之前的文獻當中並沒有見過這樣的結構。



IV 結論

這一章節討論的新四元含Ge的化合物： $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ ，這個新結構包含了兩種區塊，四面體的 $[\text{GeSe}_4]^{4-}$ 和共邊雙四角錐的 $[\text{Sb}_2\text{Se}_8]^{10-}$ ，這兩種區塊又分別被Sr原子所區隔開來。Ge和Sb原子互相混合填佔，但Ge含有比較多的Sb，所以 $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ 中的四面體鍵長比一般的 GeSe_4 四面體長一些，而Sb的五配位鍵長並沒有很明顯的變化。 $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ 所帶的價電荷分別為 $(\text{Sr}_3)^{+2}(\text{Sb}_2)^{+3}(\text{Ge})^{+4}(\text{Se}_8)^{-2}$ ，是符合價電平衡的比例。

在衍生物方面，以 $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ 四元化合物的比例，將Ge替換成Sn，Se替換成S，形成了衍生物 $\text{Sr}_3\text{SnSb}_2\text{S}_8$ 。但因為Sb和Sn只差一個電子數，所以無法分辨這兩個的原子位置和是否有混合填佔，所以都以 $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ 為模型，固定混合填佔的比例。而其他相關衍生物如 $\text{Sr}_3\text{SnSb}_2\text{Se}_8$ 、 $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{S}_8$ 、 $\text{Sr}_3\text{PbSb}_2\text{S}_8$ 、 $\text{Sr}_3\text{PbSb}_2\text{Se}_8$ ，其實驗仍然在進行中，詳細部分寫在後面的章節中。

$\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ 在空氣下會和水跟氧反應，形成另外一種含氧的新化合物，所以無法測量物理性質，但收數據的晶體用礦物油包住，並不影響晶體數據的準確度。而 $\text{Sr}_3\text{SnSb}_2\text{S}_8$ 至目前為止，可以維持兩個星期內仍然有結晶性且不變質。電阻方面，利用三用電表測量燒結出來的塊材電阻，顯示是絕緣體，猜測應該是具有很大電阻的塊材，所以並無測量物理性質包括電導系數和Seebeck。

V. 參考文獻：

1. Ribes, M.; Philippot, E.; Maurin, M. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C, Sciences Chimiques*. **1970**, 270, 1873-1874.
2. Teske, C.L. *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chemie, Organische Chemie*. **1979** 34, 386-389.
3. Johrendt, D.; Tampier, M. *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 994-998.
4. Tampier, M.; Johrendt, D. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* **2001** 627, 312-320.
5. Pocha, R.; Tampier, M.; Hoffmann, R. D.; Mosel, B. D.; Poettgen, R.; Johrendt, D.

- Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie.* 2003, 629, 1379-1384.
6. Teske, C.L. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 419, 67-76.
 7. Cordier, G.; Schwidetzky, C.; Schaefer, H. *Revue de Chimie Minerale.* **1982**, 19, 179-186.
 8. Choi, K. S.; Kanatzidis, M.G. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5655-5662.
 9. SAINT Version 4; Siemens Analytical X-ray Instruments Inc.: Madison, WI. **1995**.
 10. Von Dreele. R. B.; Jorgensen, J. D.; Windsor, C. G. *J. Appl. Crystallogr.* **1982**, 15, 581.
 11. Larson, L. C.; Von Dreele. R. B.; LANSCE, Msh805; Los Alamos National Laboratory: los Alamos, NM, **1995**.



第四章 結論

1. GeSb_2Se_3 為第一個 Ge-Sb-Se 三元系統中，具有結晶性的化合物。 GeSb_2Se_3 是一個層狀結構，結構分成 ${}^{\infty}[\text{SbSe}]^-$ 和 ${}^1[\text{GeSbSe}_2]^+$ 兩種區塊， ${}^1[\text{GeSbSe}_2]^+$ 類似 Sb_2Se_3 的結構，但其中兩個陽離子 M1 和 M2 位置的電子密度認為是 Ge 和 Sb 混合填佔。從環境與配位鍵結判斷 M1 的性質比較偏向 Sb 原子的性質，M2 則偏向 Ge 原子的性質。另外， ${}^{\infty}[\text{SbSe}]^-$ 是 Sb 原子 Z 字形的 Sb-Sb 鏈狀鍵結，其中 Sb 的價電荷為 +1 價。

從 LMTO 理論計算中，DOS 圖中 $E_{\text{gap}}=0.08\text{eV}$ ，是具有半導體的性質。從 Band structure 中看出是間接能隙，可能因為間接能隙導致電導係數沒有因為能隙小而很高。熱電性質方面，300K 下，Seebeck 數值約為 $-395\mu\text{VK}^{-1}$ ，是 n-type 性質的半導體，電導係數為 $28.82\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ，power factor 為 $4.5\mu\text{W}/\text{cmK}^2$ 。這一系列的化合物嘗試做過同族元素的替換，實驗部分仍在進行中。

2. 第三章討論的新四元 $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ 和其衍生物 $\text{Sr}_3\text{SnSb}_2\text{Se}_8$ ，包含了兩種區塊，四面體的 ${}^1[\text{MSe}_4]^{4-}$ (M=Sn, Ge) 和共邊的雙四角錐 ${}^{\infty}[\text{Sb}_2\text{Se}_8]^{0-}$ ，這兩種區塊又分別被 Sr 原子所區隔開來。Ge 和 Sb 的位置都互有混合填佔，但 Ge 混合較多的 Sb，所以 $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ 中四面體的 GeSe_4 的鍵長都比一般的 GeSe_4 四面體還要長。 $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ 所帶的價電荷分別為 $(\text{Sr}_3)^{+2}(\text{Sb}_2)^{+3}(\text{Ge})^{+4}(\text{Se}_8)^{-2}$ 。

$\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ 晶體在空氣下會與水跟氧反應，形成另外一種含氧的五元化合物，所以無法測量物理性質，但收數據的晶體用已礦物油包住，並不影響晶體數據的準確度。 $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ 的衍生反應，嘗試用 Ge 那一族作替換反應，例如 $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{S}_8$ 、 $\text{Sr}_3\text{SnSb}_2\text{Se}_8$ 、 $\text{Sr}_3\text{PbSb}_2\text{S}_8$ 、 $\text{Sr}_3\text{PbSb}_2\text{Se}_8$ ，目前實驗仍在進行中。

附錄 I GeSbSrSeO 五元化合物

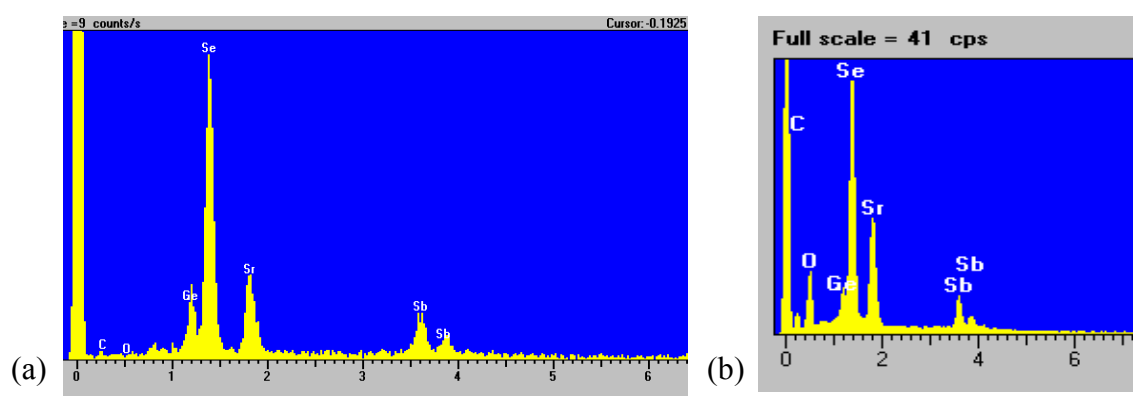
在第三章所描述的四元化合物 $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ 是會與水或氧產生反應，如果將 $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ 用水洗調多餘的Se元素後，壓片後靜置在空氣中，會產生橘色柱狀晶體。將此橘色柱狀晶體利用CAD4 單晶繞射儀做晶胞常數測定，在設定角度範圍內，讓機器任意尋找繞射點，待繞射儀收 25 個繞射點，得到一組晶胞常數結果為 $a = 15.525(3) \text{ \AA}$ ， $b = 9.6412(19) \text{ \AA}$ ， $c = 17.308(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ ， $\beta = 91.39(3)^\circ$ ， $\gamma = 90^\circ$ ， $V = 2589.9(9) \text{ \AA}^3$ ，對照ICSD(Inorganic Crystal Structure Database)與SCI (Science Citation Index-Expanded)，並沒有比對出和已知物結構一樣的晶胞常數，所以判定可能為一新化合物。

判斷這個橘色晶體應該會吸水，所以以比例 Sr : Ge : Sb : Se = 3 : 2 : 2 : 9 下反應，將合成出來的化合物開管後迅速丟入約 50mL 的去離子水中，發現水變成橘色，利用顯微鏡觀察發現有一些橘色晶體產生，推測這些橘色晶體應該和之前是相同東西。

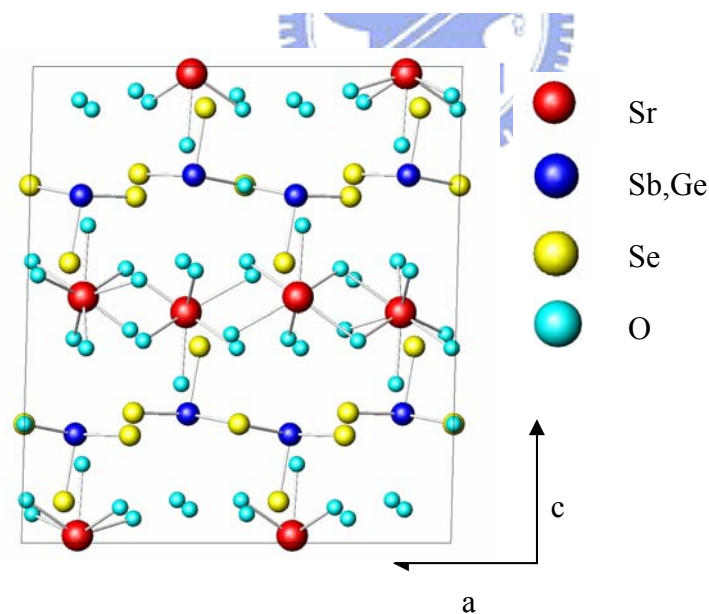
橘色晶體在EDX測量下，得到結果如附錄表 1-1，裡面含有的元素並沒有重疊的訊號峰，所以可以確定橘色晶體裡含有這五種元素，圖 1-1 (a) 為四元晶體的EDX圖形，(b)為五元晶體的EDX圖形，四元 $\text{GeSb}_2\text{Sr}_3\text{Se}_8$ 中的確沒有氧的訊號峰，和橘色晶體不相同。目前已知文獻中，並沒有這五種元素所合成的東西，所以利用CAD4 收集晶體數據，得到下列晶體數據表格，不過因為並未收集完整晶體繞射數據，因此下面僅列出初步結果，後續實驗仍在進行中。橘色晶體在空氣下仍然不穩定，雖然是在室溫下生成，不過經過大約一個月晶體會由亮橘色變為暗銀色再變為黑色，最後成為沒有結晶性的化合物，所以在收集數據方面需要在表面沾附一些礦物油以減緩晶體變質。

附錄表 1-1 取橘色晶體測 EDX 的結果，得到五種元素，灰色數字因為和其他兩組數據相差較多，所以不算入平均當中。

180W	I	II	III	Ave	比例
O	47.44	47.82	63.20	47.63	9.95
Ge	4.64	4.93	2.02	4.79	1.00
Sb	5.87	4.49	3.85	5.18	1.08
Sr	13.98	14.31	11.48	14.15	2.96
Se	28.07	28.46	19.46	28.27	5.91



附圖 1-1 (a)圖為 $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ EDX圖 (b) $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ 生成橘色晶體的氧合物



附圖 1-2 $\text{O}_{15}\text{Ge}_{0.51}\text{Se}_5\text{Sr}_2\text{Sb}_{1.49}$ 從b軸投影，紅色原子為Sr，藍色原子為Sb和Ge混合填佔，黃色原子為Se，藍色原子為O。

圖 1-2 為五元晶體結構，大約分成兩部分，一部份為Sr周圍包圍七個氧，距離都大約在 2.5~2.7 Å之間，另外一部份為Sb和Ge混合填佔的位置，周圍接三個Se，鍵長約在 2.5~2.6 之間。晶體大約的比例為 $(O_{15})(Ge_{0.51})(Se_5)(Sr_2)(Sb_{1.49})$ ，因為陰離子偏多，不符合價電平衡的原則。猜測在Sr原子附近的氧如果是水的話，可能較符合電荷平衡，但目前仍無證據是否是水或是氧。

類似的Sr氧化物有 $Sr_3Fe_2(SeO_3)_6^1$ 、 $SrFe_2(SeO_3)_4^2$ 、 $Sr_2Co(SeO_3)_3^3$ 、 $Sr_2Cu(SeO_3)_3^4$ 、 $SrCu(SeO_3)_5^5$ 、 $SrSe_2O_5^6$ ，這些化合物的Sr都具有八配位的氧，距離也約在 2.5~2.7 Å，Fe、Cu、Co都具有六配位的氧，Se價電荷為+4，具有三配位的氧，這些Sr的氧化物結構明顯和解出來的晶體結構不太相同，雖然只有用不到 1/8 的點解出來的 $R1 = 0.0683$, $wR2 = 0.1635$ ，是可以接受的範圍，不過在結構方面卻不太能解釋為什麼在氧的周圍沒有Sb或Ge原子，是不穩定的結構。



附錄表1-2. O₁₅Ge_{0.51}Se₅Sr₂Sb_{1.49}的晶體數據

Refined composition	O ₁₅ Ge _{0.51} Se ₅ Sr ₂ Sb _{1.49}
Formula weight (g/mol)	550.1
Instrument; Temperature	Smart CCD; 298(2)
Wavelength (Å)	0.71073
Crystal system	monoclinic
Space group, Z	C2/c (No.15), ?
<i>a</i> [Å]	15.525(1)
<i>b</i> [Å]	9.6412(1)
<i>c</i> [Å]	17.308(4)
β	91.39(3)°
<i>V</i> [Å ³]	2589.9(9)
θ_{\min} , θ_{\max} (deg)	4.23, 27.46°
Crystal Size(mm)	3*3*8
Independent, observed reflections (R_{int})	1270, 0.000
$d_{\text{calcd.}}$ [g/cm ³]	5.362
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	29.286 mm ⁻¹
Reflections collected	7070
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Goodness-of-fit on F ²	1.109
R1, wR2 (all data)a	0.0683, 0.1635
R1, wR2 (I > 2 σ (I))	0.0978, 0.1814
$R1 = \sum F_0 - F_c / \sum F_0 $	$wR2 = \{ \sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)^2] \}^{1/2}$

参考文献

1. Giester, G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1788-1792.
2. Giester, G.; Wildner, M. *J. Alloys Compd.* **1996**, 240, 25-32.
3. Wildner, M. *J. Alloys Compd.* **1995**, 217, 209-212.
4. Effenberger, H. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1988**, 44, 800-803.
5. Effenberger, H. *J. Solid State Chem.* **1987**, 70, 303-312.
6. Effenberger, H. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1987**, 43, 182-184.



附錄 II 其他

第二章的晶體 GeSb_2Se_3 中的Ge、Sb、Se作同族元素的替換，Ge替換成Sn、Pb，Sb替換成Bi，Se換成S和Te。衍生反應結果並不好，推測結果可能因為溫度或是反應時間並沒有調整到一個好的條件，所以目前只有 GeBi_2Se_3 這個比例的粉末X光繞射圖，經比對JCPDS資料庫後認為可能具有未知相，其他並沒有做出確定相似的衍生化合物。

第三章中的四元化合物 $\text{Sr}_3\text{Sb}_2\text{GeSe}_8$ ，在最初反應比例為Sr：Sb：Ge：Se=3：2：2：9 或Sr：Sb：Ge：Se=3：2：1：7 時，已經將Sb替換成Bi，Se換成S和Te。反應結果中， $\text{Sr}_3\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Se}_9$ 和 $\text{Sr}_3\text{Ge}_2\text{SbS}_7$ 的粉末X光繞射圖，比對JCPDS資料庫後認為可能具有未知相，實驗仍在進行中，無法確定是否是相似結構或是新化合物。另外，在Sr：Sb：Ge：Se=3：2：1：8 的衍生反應中，有 $\text{Sr}_3\text{PbSb}_2\text{S}_8$ 和 $\text{Sr}_3\text{PbSb}_2\text{Se}_8$ 這兩個化合物的粉末X光繞射比較有可能是類似化合物，測得EDX，得到附錄表 2-1 的結果：

附錄表 2-1 $\text{Sr}_3\text{PbSb}_2\text{S}_8$ 和 $\text{Sr}_3\text{PbSb}_2\text{Se}_8$ EDX的結果表格

$\text{Sr}_3\text{PbSb}_2\text{Se}_8$		Ave			
Pb	7.33	6.78	7.51	7.21(0)	1.00
Sb	12.93	17.07	15.14	15.05(2)	2.09
Sr	14.35	15.84	17.71	15.97(1)	2.22
Se	65.37	60.30	59.64	61.77(3)	8.57

$\text{Sr}_3\text{PbSb}_2\text{S}_8$		Ave			
Pb	4.49	6.93	4.68	5.37(1)	1.00
Sb	15.44	16.63	17.75	16.61(1)	3.09
Sr	16.29	17.16	18.09	17.18(1)	3.20
S	63.39	59.26	59.47	60.71(2)	11.31

$\text{Sr}_3\text{PbSb}_2\text{Se}_8$ 這個晶體有挑出針狀晶體，利用CAD4 單晶X光繞射，隨機測出 25 組繞射點，得到一組晶胞為 $a=4.2413$ ， $b=16.1336$ ， $c=47.55$ ， $\alpha=90.0342$ ， $\beta=90.0025$ ， $\gamma=90.0016$ ， $V=3256.4920$ ，仍未收單晶數據，但

在已知的文獻中，並沒有這四個元素的化合物，所以應該是一個新的化合物，從晶胞來判斷似乎不相同於 $\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$ 的衍生物，應該是另外一種結構。 $\text{Sr}_3\text{PbSb}_2\text{S}_8$ 這一個化合物並沒有挑到好的晶體，所以現今仍未測定其結構。



附錄 III 反應列表

M: 主產物, m: 次產物

編號	比例式	反應過程	主, 次產物
1	GeV ₂ S ₅	600°C, 10hr	GeV ₄ S ₈ (M)
2	GeTa ₄ S ₈	600°C, 10hr	GeTa ₃ S ₆ (M)
3	GeNb ₄ S ₈	600°C, 10hr	GeS ₂ (M)
4	GeNb ₄ Se ₈	600°C, 10hr	Nb _{1.29} Se ₂ (M)
5	GeTa ₄ Se ₈	600°C, 10hr	TaSe ₂ (m), GeSe(M), Ge
6	GeV ₄ Te ₈	600°C, 10hr	V _{1.04} Te ₂ (M), GeTe(m)
7	GeTa ₄ Te ₈	600°C, 10hr	TaTe ₂ (M)
8	GeNb ₃ S ₆	600°C, 10hr	GeS ₂ (M)
9	GeV ₂ S ₆	600°C, 10hr	V ₂ S ₄ (M), VS ₂ (m)
10	GeNb ₂ S ₆	600°C, 10hr	GeS ₂ (M), GeV ₄ S ₈ (m)
11	GeTa ₂ S ₆	600°C, 10hr	GeS ₂ (M)
12	GeCr ₄ S ₈	700°C, 12hr	Cr ₃ S ₄ (M), S ₈ (m)
13	GeW ₄ S ₈	700°C, 12hr	WS ₂ (M)
14	GeNb ₃ Se ₆	700°C, 12hr	GeSe(M), GeSe ₂ (m)
15	GeCr ₄ S ₈	800°C, 12hr	CrS ₃ (m), GeS ₂ (M)
16	GeW ₄ S ₈	800°C, 12hr	WS ₂ (M)
17	GeMo ₄ S ₈	800°C, 12hr	GeS ₂ (M)
18	CuGe ₄ Bi ₄ S ₁₀	800°C, 12hr	BiS ₂ (m), Cu ₂ GeS ₃ (M)
19	CuGe ₄ Bi ₄ Se ₁₀	800°C, 12hr	Cu ₂ GeSe ₃ (M), Cu _{1.6} Bi _{4.8} Se ₈ (m)
20	CuGeBi ₃ S ₆	800°C, 12hr	BiS ₂ (m), Cu ₂ GeS ₃ (M)
21	CuGe ₄ Bi ₄ Se ₁₀	950°C, 36hr	Cu ₂ GeSe ₃ (M)
22	CuGeBi ₃ Se ₆	950°C, 36hr	Bi ₂ Se ₃ (m), Cu ₂ GeSe ₃ (M)
23	GeNbS ₂	700°C, 48hr	Ge(m), NbS ₂ (M)
24	NbS ₂	800°C, 48hr	Nb _{0.92} S(M)
25	GeV ₃ S ₆	800°C, 30hr	GeV ₄ S ₈ (M), S ₈ (m)
26	Ge _{0.3} NbS ₂	800°C, 30hr	Nb _{1.25} S ₂ (M)
27	Ge _{0.3} NbTe ₂	800°C, 30hr	Nb ₃ Ge _{0.89} Te ₆ (M)
28	Ge _{0.3} NbSe ₂	800°C, 30hr	NbSe ₃ (M)
29	GeMgP ₂ Se ₇	800°C, 24hr	unknow
30	GeMgLaSe ₉	800°C, 24hr	LaSe ₂ (M)
31	GeAgInTe ₃	800°C, 24hr	AgInTe ₂ (M), GeTe(m)

32	CaS	800°C , 24hr	CaS(M)
33	SrS	800°C , 24hr	SrS(M)
34	BaS	800°C , 24hr	BaS(M)
35	GePSe ₃	800°C , 36hr	P ₂ Se ₅ (M)
36	GeMgP ₂ Se ₇	800°C , 36hr	GeSe ₂ (M), P ₂ Se ₅ (m)
37	Ge ₄ CaLa ₆ S ₁₄	800°C , 36hr	La ₂ Ge ₃ S ₁₂ (M)
38	Ge ₄ BaLa ₆ S ₁₄	800°C , 36hr	Ba ₂ GeS ₄ (M)
39	GeLaMgSe ₅	800°C , 36hr	MgSe(M), La(m)
40	GeMg ₂ Se ₂₂ P ₄	800°C , 36hr	P ₂ Se ₅ (m), unknow
41	CaSe	800°C , 36hr	CaSe(M)
42	SrSe	800°C , 36hr	SrSe(M)
43	BaSe	800°C , 36hr	BaSe(M)
44	GeLaCa ₂ S ₄	850°C , 36hr	CaS(m), Ca ₂ GeS ₄ (M)
45	GeLaBa ₂ S ₄	850°C 36hr	Ba ₂ GeS ₄ (M)
46	Cu ₄ GeSe ₄	850°C , 48hr	Cu ₂ GeSe ₃ (M)
47	Ag ₄ GeSe ₄	850°C , 48hr	Ag ₈ GeSe ₆ (M)
48	Ag ₄ GeS ₄	850°C , 48hr	Ag ₈ GeS ₆ (M)
49	GeNb ₃ S ₆	800°C , 24hr	S ₆ (m), Nb _{1.66} S ₂ (M)
50	Sr ₃ Ge ₂ SbS ₇	900°C , 35hr	Sr ₂ GeS ₄ (M), S ₈ (m)
51	Sr ₃ Ge ₂ SbSe ₇	900°C , 35hr	GeSe(M), unknow
52	Sr ₃ Ge ₂ SbTe ₇	900°C , 35hr	SrTe(m), GeSb ₂ Te ₄ (M)
53	Ge ₄ In ₂ Bi ₄ S ₁₃	850°C , 24hr	GeS ₂ (M)
54	Ge ₄ In ₃ Bi ₇ S ₁₈	850°C , 24hr	In ₂ S ₃ (M)
55	Ge _{1.6} In ₈ Bi ₄ S ₁₉	850°C , 24hr	GeS ₂ (M)
56	Ge ₄ In ₂ Bi ₆ S ₁₆	850°C , 24hr	In ₂ S ₃ (M)
57	Ge ₄ In ₃ Bi ₇ Se ₁₈	1000°C , 24hr	In ₂ Se ₃ (M), Bi ₂ Se ₃ (m)
58	Ge ₄ In ₂ Bi ₆ Se ₁₆	1000°C , 24hr	amorphous
59	Ag ₂ BiGeS ₄	1000°C , 24hr	amorphous
60	Ag ₂ BiGeSe ₄	1000°C , 24hr	AgBiSe ₂ (M)
61	Cu ₂ BiGeS ₄	1000°C , 24hr	BiS ₂ (m), Cu ₂ GeS ₃ (M)
62	Cu ₂ BiGeSe ₄	1000°C , 24hr	Cu ₂ GeSe ₃ (M), Cu _{1.6} Bi _{4.85} Se ₈ (m)
63	BiGeS ₅	1000°C , 24hr	amorphous
64	BiGeSe ₅	1000°C , 24hr	amorphous
65	SbGeS ₅	1000°C , 24hr	amorphous
66	GeCuSbS ₃	800°C , 24hr	Cu ₂ GeS ₃ (M)
67	GeAgSbS ₃	800°C , 24hr	amorphous
68	GeAuSbS ₃	800°C , 24hr	amorphous

69	GeCuSbSe ₃	800°C , 24hr	Cu ₂ GeSe ₃ (M)
70	GeAgSbSe ₃	800°C , 24hr	GeSe(M)
71	GeAuSbSe ₃	800°C , 24hr	amorphous
72	GeCuSb ₃ S ₆	800°C , 24hr	Sb ₂ S ₃ (M)
73	GeAgSb ₃ S ₆	800°C , 24hr	amorphous
74	GeAuSb ₃ S ₆	800°C , 24hr	amorphous
75	GeCuSb ₃ Se ₆	800°C , 24hr	Sb ₂ Se ₃ (M)
76	GeAgSb ₃ Se ₆	800°C , 24hr	unknow
77	GeAuSb ₃ Se ₆	800°C , 24hr	Sb ₂ Se ₃ (M)
78	Ge ₄ Sb ₆ FeS ₁₄	800°C , 24hr	unknow
79	Ge ₄ Sb ₆ FeSe ₁₄	800°C , 24hr	Sb(M), amorphous
80	Sr ₃ Ge ₂ SbS ₇	938°C , 40hr	Sr ₂ GeS ₄ (M)
81	Sr ₃ Ge ₂ SbSe ₇	938°C , 40hr	unknow
82	Sr ₃ Ge ₂ SbTe ₇	938°C , 40hr	SrTe(M), Te(m), Sb ₂ O ₄ (M)
83	Ge ₂ BiS ₄	938°C , 40hr	Bi(m), GeS ₂ (M)
84	GeBi ₂ S ₄	938°C , 40hr	Bi ₂ S ₃ (M)
85	GeBi ₂ S ₅	938°C , 40hr	Bi ₂ S ₃ (M)
86	Ge ₂ SbS ₄	938°C , 40hr	amorphous
87	GeSb ₂ S ₄	938°C , 40hr	amorphous
88	GeSb ₂ S ₅	938°C , 40hr	amorphous
89	Ge ₃ Sb ₄ S ₉	938°C , 40hr	amorphous
90	Ge ₄ In ₃ Bi ₇ S ₁₈	800°C , 15hr	unknow
91	Ge ₄ In ₃ Bi ₇ Se ₁₈	800°C , 15hr	In ₂ Se ₃ (M)
92	Ge ₄ In ₃ Sb ₇ S ₁₈	800°C , 15hr	In ₂ Se ₃ (M)
93	Ge ₄ In ₃ Sb ₇ Se ₁₈	800°C , 15hr	unknow
94	Ge ₄ Ga ₃ Bi ₇ S ₁₈	800°C , 15hr	amorphous
95	Ge ₄ Ga ₃ Bi ₇ Se ₁₈	800°C , 15hr	unknow
96	Ge ₄ Ga ₃ Sb ₇ S ₁₈	800°C , 15hr	amorphous
97	Ge ₄ Ga ₃ Sb ₇ Se ₁₈	800°C , 15hr	amorphous
98	Ge ₄ In ₃ Bi ₇ Te ₁₈	800°C , 15hr	GeBi ₂ Te ₄ (M), Bi ₂ Te ₃ (m)
99	Ge ₄ In ₃ Sb ₇ Te ₁₈	800°C , 15hr	Ge _{0.95} Sb _{2.01} Te ₄ (M)
100	Ge ₄ Ga ₃ Bi ₇ Te ₁₈	800°C , 15hr	GeBi ₂ Te ₄ (m), Bi ₂ Te ₃ (m)
101	Ge ₄ Ga ₃ Sb ₇ Te ₁₈	800°C , 15hr	Ge ₂ Te ₃ (M), Ge _{0.95} Sb _{2.01} Te ₄ (m)
102	GeInPb ₂ S ₄	815°C , 6hr	PbS(M), S(m)
103	GeInNiS ₄	815°C , 6hr	GeS ₂ (M), In(m)
104	GeMnPbS ₄	815°C , 6hr	GeS ₂ (M)
105	ZnFe ₃ Ge ₂ S ₈	800°C , 12hr	Fe ₂ SnS ₄ (M), Fe ₂ GeS ₄ (m)

106	ZnFe ₃ Ge ₂ Se ₈	800°C , 12hr	GeSe ₂ (M)
107	ZnFe ₃ GeSnS ₈	800°C , 12hr	SnS ₂ (M), GeS ₂ (m)
108	Co ₃ Ge ₂ Sn ₅ S ₁₇	800°C , 12hr	SnS ₂ (M), Sn ₂ S ₃ (m)
109	Mn ₃ Ge ₂ Sn ₅ S ₁₇	800°C , 12hr	SnS ₂ (M), Sn ₂ S ₄ (m)
110	Zn ₃ Ge ₂ Sn ₅ S ₁₇	800°C , 12hr	SnS ₂ (M), Zn ₅ (m)
111	Co ₃ Ge ₂ Sn ₅ Se ₁₇	800°C , 12hr	SnSe(M)
112	Fe ₃ Ge ₂ Sn ₅ S ₁₇	800°C , 12hr	GeSnS ₃ (M), SnS ₂ (m)
113	Fe ₃ Ge ₂ Sn ₅ Se ₁₇	800°C , 12hr	Fe(M)
114	Fe ₃ Ge ₂ Pb ₅ S ₁₇	800°C , 12hr	GePb ₂ S ₄ (M)
115	Fe ₃ Ge ₂ Pb ₅ Se ₁₇	800°C , 12hr	FeSe ₂ PbSe(M)
116	Zn ₃ Ge ₂ Sn ₅ Se ₁₇	800°C , 12hr	ZnSe(M), SnSe ₂ (m)
117	Pb ₂ GeTe ₄	800°C , 12hr	PbTe(M), GeTe(m)
118	Pb ₂ GeIn ₆ Te ₁₃	800°C , 12hr	PbIn ₆ Te ₁₀ (M), PbTe(m), In ₂ Te ₃ (m)
119	Sr ₃ Sb ₂ Ge ₂ S ₉	750°C , 72hr	Sr ₂ GeS ₄ (M)
120	Sr ₃ SbGe ₂ S ₇	750°C , 72hr	Sb(m), Sr ₂ GeS ₄ (M)
121	Sr ₃ Sb ₂ Ge ₂ Se ₉	750°C , 72hr	unknow
122	Sr ₃ Sb ₂ Ge ₂ Se ₇	750°C , 72hr	unknow
123	Sr ₃ Sb ₂ Ge ₂ Te ₉	750°C , 72hr	SrTe(m), GeSb ₂ Te ₄ (M), Te(m)
124	Sr ₃ Bi ₂ Ge ₂ Te ₉	750°C , 72hr	SrTe(M), Bi ₄ Te ₃ (m)
125	Sr ₃ Bi ₂ Ge ₂ S ₉	750°C , 72hr	Bi ₂ S ₃ (M), Sr ₂ GeS ₄ (m)
126	Sr ₃ BiGe ₂ S ₇	750°C , 72hr	Sr ₂ GeS ₄ (M), Bi(m)
127	Sr ₃ Bi ₂ Ge ₂ Se ₉	750°C , 72hr	Bi ₂ Se ₃ (M)
128	Sr ₃ BiGe ₂ Se ₇	750°C , 72hr	sensitive in air
129	Sr ₃ SbGe ₂ Te ₇	750°C , 72hr	SrTe(M), SrGeO ₃ (m)
130	SrBiGe ₂ Te ₇	750°C , 72hr	SrTe(M), Bi ₂ Ge ₃ Te ₆ (m), Bi ₄ Te ₃ (m)
131	Mn ₃ Ge ₂ Pb ₄ Se ₁₃	1000°C , 24hr	PbTe(M), MnSe(m)
132	Co ₃ Ge ₂ Pb ₄ Se ₁₃	1000°C , 24hr	PbSe(M), CoSe ₂ (m), Co ₂ GeSe ₄ (m)
133	Ni ₃ Ge ₂ Pb ₄ Se ₁₃	1000°C , 24hr	PbSe(M), NiSe ₂ (m)
134	Ge ₂ Pb ₂ In ₆ S ₁₃	1000°C , 24hr	In _{21.33} S ₃₂ (M), Pb ₃ In _{6.67} S ₁₃ (m)
135	Ge ₂ Mn ₂ In ₆ S ₁₃	1000°C , 24hr	MnIn ₂ S ₄ (M)
136	Ge ₂ Co ₂ In ₆ S ₁₃	1000°C , 24hr	CoIn ₂ S(M)
137	Sr ₃ Sb ₂ Pb ₂ Se ₉	750°C , 72hr	unknow
138	Sr ₃ Sb ₂ Pb ₂ S ₉	750°C , 72hr	unknow
139	Ge _{0.25} Sb _{2.75} Se ₃	550°C , 12hr	GeSb ₂ Se ₃ (M), Sb ₂ Se ₃ (m)
140	Ge _{0.5} Sb _{2.5} Se ₃	550°C , 12hr	GeSb ₂ Se ₃ (M), Sb ₂ Se ₃ (m)
141	Ge _{0.75} Sb _{2.25} Se ₃	550°C , 12hr	GeSb ₂ Se ₃ (M), Sb ₂ Se ₃ (m)
142	Ge _{1.25} Sb _{1.75} Se ₃	550°C , 12hr	GeSb ₂ Se ₃ (M), Sb ₂ Se ₃ (m)

143	$\text{Ge}_{1.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Se}_3$	550°C , 12hr	$\text{GeSb}_2\text{Se}_3(\text{M}), \text{Sb}_2\text{Se}_3(\text{m})$
144	$\text{Ge}_{1.75}\text{Sb}_{1.25}\text{Se}_3$	550°C , 12hr	$\text{GeSb}_2\text{Se}_3(\text{M}), \text{Sb}_2\text{Se}_3(\text{m})$
145	$\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8$	750°C , 72hr	$\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8(\text{M})$
146	$\text{Sr}_3\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Se}_9$	750°C , 72hr	$\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8(\text{M}), \text{SrTe}(\text{m})$
147	$\text{Sr}_3\text{Ge}_{0.66}\text{Sb}_{2.33}\text{Se}_8$	750°C , 72hr	$\text{Sr}_3\text{GeSb}_2\text{Se}_8(\text{M}), \text{SrTe}(\text{m})$
148	$\text{Ge}_{0.95}\text{Sb}_{2.05}\text{Se}_3$	550°C , 12hr	$\text{GeSb}_2\text{Se}_3(\text{M}), \text{Sb}_2\text{Se}_3(\text{m})$
149	$\text{Ge}_{0.9}\text{Sb}_{2.1}\text{Se}_3$	550°C , 12hr	$\text{GeSb}_2\text{Se}_3(\text{M}), \text{Sb}_2\text{Se}_3(\text{m})$
150	$\text{Ge}_{0.85}\text{Sb}_{2.15}\text{Se}_3$	550°C , 12hr	$\text{GeSb}_2\text{Se}_3(\text{M}), \text{Sb}_2\text{Se}_3(\text{m})$

