

目 錄

中文摘要.....	I
中文摘要.....	II
致謝.....	IV
目錄.....	V
表目錄.....	VII
圖目錄.....	IX
第一章 緒論.....	1
第二章 化合物$\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$之合成與研究.....	5
2.1 緒論.....	6
2.2 實驗.....	7
2.2.1 合成.....	7
2.2.2 單晶結構鑑定.....	7
2.2.3 X光粉末繞射鑑定.....	8
2.2.4 元素分析.....	8
2.2.5 熱分析.....	9
2.2.6 電子結構之理論計算.....	9
2.2.7 電導係數測量.....	9
2.2.8 UV-Vis 反射光譜.....	10
2.3 結果與討論.....	11
2.3.1 單晶數據分析.....	11
2.3.2 X光粉末繞射分析.....	15
2.3.3 元素分.....	15
2.3.4 結構分析.....	16
2.3.5 電子結構之理論計算.....	19
2.3.6 UV-Vis 反射光譜.....	24
2.4 結論.....	25
第三章 化合物$\text{Na}_2\text{La}_4\text{In}_4\text{Se}_{13}$及其摻雜金屬化合物	
$\text{Na}_{2-x}\text{La}_{4-x}\text{M}_{2x}\text{In}_4\text{Se}_{13}$(M=Mg、Ca、Sr、Mn、Pb)之	
合成與研究.....	27
3.1 緒論.....	28
3.2 實驗.....	29
3.2.1 合成.....	29
3.2.1.1 $\text{Na}_2\text{La}_4\text{In}_4\text{Se}_{13}$	29

3.2.1.2	$\text{Na}_{2-x}\text{La}_{4-x}\text{M}_{2x}\text{In}_4\text{Se}_{13}$	29
3.2.1.3	不同鹽類的作用.....	30
3.2.1.4	同族元素間的取代反應.....	30
3.2.1.5	反應列表.....	31
3.2.2	單晶結構鑑定.....	31
3.2.3	X 光粉末繞射鑑定.....	32
3.2.4	元素分析.....	32
3.2.5	熱分析.....	33
3.2.6	電導係數測量.....	33
3.2.7	UV-Vis 反射光譜.....	33
3.3	結果與討論.....	34
3.3.1	實驗部份.....	34
3.3.1.1	摻雜不同的金屬反應.....	34
3.3.1.2	不同鹽類的反應結果.....	35
3.3.1.3	同族元素 Ga 及 In 的取代實驗.....	36
3.3.2	晶體數據分析.....	38
3.3.2.1	$\text{Na}_2\text{La}_4\text{In}_4\text{Se}_{13}$	38
3.3.2.2	摻雜金屬元素之晶體.....	47
3.3.3	X 光粉末繞射分析.....	48
3.3.3.1	$\text{Na}_2\text{La}_4\text{In}_4\text{Se}_{13}$	48
3.3.3.2	摻雜金屬元素之晶體粉末.....	49
3.3.4	熱分析及純化.....	49
3.3.5	結構描述.....	51
3.3.6	電子密度分析.....	54
3.3.6.1	Sr、Mg.....	56
3.3.6.2	Ca.....	57
3.3.6.3	Mn、Pb.....	57
3.3.7	電導度及 UV-Vis 反射光譜.....	57
3.4	結論.....	58
	摻雜金屬化合物之晶體數據.....	59
第四章	總結	76
4.1	$\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$	76
4.2	$\text{Na}_2\text{La}_4\text{In}_4\text{Se}_{13}$ 、 $\text{Na}_{2-x}\text{La}_{4-x}\text{M}_{2x}\text{In}_4\text{Se}_{13}$ (M = Mg、Ca、Sr、Mn、Pb)	76
附錄	反應列表.....	78

表 目 錄

第二章 化合物$\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$之合成與研究	
表 2-1	晶體數據..... 12
表 2-2	原子位置及均向熱參數..... 13
表 2-3	非均向熱參數..... 13
表 2-4	各原子間距..... 14
第三章 化合物$\text{Na}_2\text{La}_4\text{In}_4\text{Se}_{13}$及其摻雜金屬元素$\text{Na}_{2-x}\text{La}_{4-x}\text{M}_{2x}\text{In}_4\text{Se}_{13}$ ($\text{M}=\text{Mg}$、Ca、Sr、Mn、Pb)之合成與研究	
表 3-1	摻雜不同金屬元素的晶體之元素分析結果..... 34
表 3-2	$\text{La} : \text{In} : \text{Se} = 4 : 4.66 : 13$ 搭配不同鹽類進行實驗之反應列表..... 36
表 3-3	$\text{La}_4\text{Ga}_x\text{In}_{4.66-x}\text{Se}_{13}$ 與 NaCl 之反應列表..... 37
表 3-4	$\text{Na}_2\text{La}_4\text{In}_4\text{Se}_{13}$ 及 $\text{Na}_{1.82}\text{La}_{3.52}\text{Mg}_{0.48}\text{In}_{4.22}\text{Se}_{13}$ 化合物之晶體數據..... 40
表 3-5	$\text{Na}_{1.83}\text{La}_{3.66}\text{Ca}_{0.26}\text{In}_{4.23}\text{Se}_{13}$ 及 $\text{Na}_{1.65}\text{La}_{3.85}\text{Sr}_{0.35}\text{In}_{4.04}\text{Se}_{13}$ 之晶體數據... 41
表 3-6	$\text{Na}_{0.58}\text{La}_{3.52}\text{Mn}_{1.42}\text{In}_4\text{Se}_{13}$ 及 $\text{Na}_{1.37}\text{La}_{3.11}\text{Pb}_{1.55}\text{In}_{4.07}\text{Se}_{13}$ 之晶體數據..... 42
表 3-7	$\text{Na}_2\text{La}_4\text{In}_4\text{Se}_{13}$ 之原子位置及均向熱參數值..... 43
表 3-8	$\text{Na}_2\text{La}_4\text{In}_4\text{Se}_{13}$ 之非均向熱參數..... 44
表 3-9	$\text{Na}_2\text{La}_4\text{In}_4\text{Se}_{13}$ 之M(1)、(2)、(3)、(4)-Se及In-Se鍵長..... 45
表 3-10	M23、M24 與相鄰 Se 之鍵長..... 46
表 3-11	摻雜金屬元素晶體在電荷平衡下 非 In 之陽離子位置所填佔元素..... 47
表 3-12	$\text{Na}_{1.82}\text{La}_{3.52}\text{Mg}_{0.48}\text{In}_{4.22}\text{Se}_{13}$ 之原子位置及均向熱參數值..... 61
表 3-13	$\text{Na}_{1.82}\text{La}_{3.52}\text{Mg}_{0.48}\text{In}_{4.22}\text{Se}_{13}$ 之非均向熱參數..... 62
表 3-14	$\text{Na}_{1.82}\text{La}_{3.52}\text{Mg}_{0.48}\text{In}_{4.22}\text{Se}_{13}$ 之 M(1)、(2)、(3)、(4)-Se 及 In-Se 鍵長..... 63
表 3-15	$\text{Na}_{1.83}\text{La}_{3.66}\text{Ca}_{0.26}\text{In}_{4.23}\text{Se}_{13}$ 之原子位置及均向熱參數值..... 64
表 3-16	$\text{Na}_{1.83}\text{La}_{3.66}\text{Ca}_{0.26}\text{In}_{4.23}\text{Se}_{13}$ 之非均向熱參數..... 65
表 3-17	$\text{Na}_{1.83}\text{La}_{3.66}\text{Ca}_{0.26}\text{In}_{4.23}\text{Se}_{13}$ 之 M(1)、(2)、(3)、(4)-Se 及 In-Se 鍵長..... 66
表 3-18	$\text{Na}_{1.65}\text{La}_{3.85}\text{Sr}_{0.35}\text{In}_{4.04}\text{Se}_{13}$ 之原子位置及均向熱參數值..... 67
表 3-19	$\text{Na}_{1.65}\text{La}_{3.85}\text{Sr}_{0.35}\text{In}_{4.04}\text{Se}_{13}$ 之非均向熱參數..... 68
表 3-20	$\text{Na}_{1.65}\text{La}_{3.85}\text{Sr}_{0.35}\text{In}_{4.04}\text{Se}_{13}$ 之 M(1)、(2)、(3)、(4)-Se 及 In-Se 鍵長..... 69
表 3-21	$\text{Na}_{0.58}\text{La}_{3.52}\text{Mn}_{1.42}\text{In}_4\text{Se}_{13}$ 之原子位置及均向熱參數值..... 70

表 3-22	$\text{Na}_{0.58}\text{La}_{3.52}\text{Mn}_{1.42}\text{In}_4\text{Se}_{13}$ 之非均向熱參數.....	71
表 3-23	$\text{Na}_{0.58}\text{La}_{3.52}\text{Mn}_{1.42}\text{In}_4\text{Se}_{13}$ 之 M(1)、(2)、(3)、(4)-Se 及 In-Se 鍵長.....	72
表 3-24	$\text{Na}_{1.37}\text{La}_{3.11}\text{Pb}_{1.55}\text{In}_{4.07}\text{Se}_{13}$ 之原子位置及均向熱參數值.....	73
表 3-25	$\text{Na}_{1.37}\text{La}_{3.11}\text{Pb}_{1.55}\text{In}_{4.07}\text{Se}_{13}$ 之非均向熱參數.....	74
表 3-26	$\text{Na}_{1.37}\text{La}_{3.11}\text{Pb}_{1.55}\text{In}_{4.07}\text{Se}_{13}$ 之 M(1)、(2)、(3)、(4)-Se 及 In-Se 鍵長.....	75



圖 目 錄

第一章 序論

圖 1-1	絕緣體、半導體與導體材料之熱電性質趨勢簡圖.....	2
-------	----------------------------	---

第二章 化合物 $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$ 之合成與研究

圖 2-1	$\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$ 之結構圖.....	11
圖 2-2	粉末繞設圖之比較.....	15
圖 2-3	$\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$ 之SEM圖.....	16
圖 2-4	(a) $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$ 之多面體結構圖 (b) $\infty^2[\text{In}_9\text{Se}_{30}]$ 的立體結構圖.....	17
圖 2-5	In-Se 所形成之多面體及其鍵長.....	18
圖 2-6	La-Se 之配位圖.....	19
圖 2-7	(a) $\text{La}_4\text{In}_5\text{Se}_{13}$ 之DOS圖 (b) $\text{La}_4\text{CdIn}_4\text{Se}_{13}$ 之DOS圖.....	20
圖 2-8	沿c軸擴大三倍的 $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$ 單位晶胞.....	21
圖 2-9	擴大三倍後的 $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$ 之DOS圖.....	21
圖 2-10	各個位置之 Se 在狹長能帶區域上的 DOS.....	22
圖 2-11	Se10、Se11 之位置圖.....	22
圖 2-12	In(5a)-Se10、Se11 的 COHP 曲線圖.....	23
圖 2-13	三倍的 $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$ 沿著First Brillouin Zone的能帶圖.....	24
圖 2-14	$\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$ 之UV-Vis反射光譜圖.....	25

第三章 化合物 $\text{Na}_2\text{La}_4\text{In}_4\text{Se}_{13}$ 及其摻雜金屬元素 $\text{Na}_{2-x}\text{La}_{4-x}\text{M}_{2x}\text{In}_4\text{Se}_{13}$ (M=Mg、Ca、Sr、Mn、Pb)之合成與研究

圖 3-1	$\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$ 分別以KCl及CsCl進行鹽浴反應後之產物.....	36
圖 3-2	$\text{Na}_2\text{La}_4\text{In}_4\text{Se}_{13}$ 與摻雜金屬元素化合物之結構圖.....	38
圖 3-3	$\text{Na}_2\text{La}_4\text{In}_4\text{Se}_{13}$ 之粉末繞射圖.....	48
圖 3-4	$5^\circ\sim 30^\circ$ 區段之繞射圖譜比較.....	49
圖 3-5	$\text{Na}_2\text{La}_4\text{In}_4\text{Se}_{13}$ 之DTA與TGA圖.....	50
圖 3-6	純化後 $\text{Na}_2\text{La}_4\text{In}_4\text{Se}_{13}$ 之粉末繞設圖.....	50
圖 3-7	(a)為 $\text{Na}_2\text{La}_4\text{In}_4\text{Se}_{13}$ 之結構多面體圖 (b)為上下兩個獨立的 $[\text{M}_2\text{In}_6\text{Se}_{26}]$ 彼此連結之立體結構圖.....	51
圖 3-8	$\text{Pb}_3\text{In}_{6.67}\text{S}_{13}$ 之結構圖.....	52
圖 3-9	M(1)與 Se 之配位環境圖.....	53

圖 3-10	體積對 M(1)~(4)電子密度之關係圖.....	56
圖 3-11	體積對 M(23)、M(24)電子密度之關係圖.....	56
圖 3-12	Na ₂ La ₄ In ₄ Se ₁₃ 及其他金屬摻雜化合物之UV-Vis反射光譜圖.....	58

