

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

$\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$  是在  $825^\circ\text{C}$  的環境下以該比例的元素態直接反應而成。 $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$  和已知物  $\text{La}_4\text{In}_5\text{S}_{13}$  為相同結構的化合物，空間群為 *Pbam*，單位晶胞的三軸長度分別為  $a = 12.434(4) \text{ \AA}$ ， $b = 22.168(7) \text{ \AA}$ ， $c = 4.1946(12) \text{ \AA}$ ， $V = 1156.1(6) \text{ \AA}^3$  ( $Z=2$ )。此化合物中包含 In-Se 構成的八面體及四面體，以鄰邊共享的方式連接成一 2D 的層狀結構。層與層之間又彼此錯開，形成一狀似波浪狀的空間。La 沿著此空間中均勻分布，使得層間得以藉由 La 與 Se 間的離子作用力共聚在一起而形成  $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$  完整的 3D 結構。單晶繞射儀所收集的數據分析顯示，In 在某一個位置上其電子密度並非完全填占。該位置經由 SHELEX 精算後，In 所佔有的電子密度只為百分之六十七。如此的結果讓所得的化學式更符合一般分子在離子模型下所應維持的電荷平衡。利用 LMTO 進行電子結構的計算顯示，In 在全填滿的狀態電性上應有導體的表現；以 Cd 的電子組態模擬 In 未填滿的狀態，在能帶密度圖(DOS)上卻呈現半導體狀態的分布。進一步地以擴大三倍軸長的晶體模型進行理論計算的結果，可以預測真實的  $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$  的價電能帶與傳導能帶相當接近，配合能帶圖(band structure)的分析，推測  $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$  應為一電子傳導效率較不佳的半導體。

## 2.1 緒論

金屬元素與 S、Se、Te 結合生成三元及四元的化合物在過去的研究中已被大量的發現，因其結構的特殊性(Q...Q interaction)，伴隨著低維度且非均向的各種物理性質的發生，如低溫下的超導性質<sup>1</sup>、電荷密度波(charge-density wave)<sup>2</sup>、及熱電性質<sup>3</sup>等，一直都是科學家感興趣的研究領域。另一方面的研究則是嘗試將鑰系元素加入參與合成。在熱電材料的開發上，一般預期材料應為不易導熱之物質，如此可讓單一導體可以維持穩定的溫度梯度而持續其內部產生的電位差。鑰系元素由於有較大的原子量及離子半徑，加上與陰離子間(S、Se、Te)的高配位環境，因此可以預期鑰系元素加入化合物可以有效降低材料熱傳導性(thermal conductivity)。

上述的化合物在已知的研究中，絕大部份搭配合成的金屬元素過渡元素或者鹼金、鹼土族元素<sup>4</sup>，其比例與物理性質的多樣性，至今還是有許多新的化合物持續被發表。本章節選定的研究領域中，是針對 La、In 與 Se 進行新穎化合物的合成。查詢過去的已知物，只有  $\text{La}_6\text{In}_3\text{Se}_{14}$ <sup>5</sup> 被發表，相較於此類另外四種比例的硫化物( $\text{LaInS}_3$ <sup>6</sup>、 $\text{LaIn}_3\text{S}_6$ <sup>7</sup>、 $\text{La}_3\text{InS}_6$ <sup>8</sup>、 $\text{La}_4\text{In}_5\text{S}_{13}$ <sup>9</sup>)，實驗上期望能以 Se 成功取代 S 並進一步測量其物理性質。

在前述的硫化物中，最令人感興趣的是  $\text{La}_4\text{In}_5\text{S}_{13}$ 。依一般的化學背景，若以離子模型去決定化合物內各原子的價電數，In 應帶正三價；若依此判斷， $\text{La}_4\text{In}_5\text{S}_{13}$  則呈現一價電不平衡的狀態—儘管同族中的 Tl 可以帶正一價(如： $\text{La}_5\text{TlSe}_8$ <sup>10</sup>)，但在 ICSD 資料庫中並未發現 In 帶正一價的例子存在。 $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$  在本實驗中成功地被合成出來，並藉由晶體數據顯示 In 在帶正三價情形下，在某一個位置上只填佔三分之二的 In，而因此推算出更符合理論描述的化學式。在本章節中，將進一步探討其結構、物理性質，並利用 LMTO 的計算去比較 In 在全填滿及未填滿的狀態下對能隙的影響。

## 2.2 實驗

### 2.2.1 合成

為避免氧化，本反應是在含氮氣的手套箱內，將元素態的 La (Lanthanum; Alfa Aesar 99.9 %)、In (Indium; Alfa Aesar 99.99 %)及 Se (Selenium; Alfa Aesar 100 %) 以 4 : 4.66 : 13 的莫耳比例進行配製。實驗使用的 La 與 In 在元素態下皆為塊狀，自該元素塊的表面剪下碎塊進行量秤。配置好藥品被放在長約八公分，內徑九公厘的石英管內，並從手套箱內取出後抽真空至 2Pa 左右，再以氫氧焰予以封結。如此處理後的石英管便可置入自動調節溫度的高溫爐中開始進行燒結。

反應開始以每小時 100°C 的速度快速加熱到 950°C 後，在一小時內降至 825°C 並維持恆溫反應 18 小時。降溫過程是以 120 小時的時間自 825°C 降至 500°C 後，再關掉高溫爐使其自然冷卻到室溫。反應完成後可以得到的產物為灰黑色的塊材，並有些許的針狀晶體附著在表面。



### 2.2.2 單晶結構鑑定

在顯微鏡下挑選灰黑色的針狀晶體黏著在玻璃製作的纖維上後，送至清華大學貴儀中心的單晶繞射儀 (BRUKER SMART 1000 CCD Diffractometer System) 搜集繞射點數據，共四組各六百張曝光時間為一分鐘的相片。

搜集的照片以軟體 SMART<sup>11</sup> 判讀，取一定訊雜比以上的繞射點進行 index，即可得到晶格常數與晶系；之後再以 SAINT<sup>11</sup> 軟體對繞射點做積分，並以 SADABS 進行吸收校正。結構解析所採用的程式為 SHELX<sup>12</sup>，以直接法 (direct method) 和最小平方方法精算<sup>13</sup>，來進行結構解析。配合 atom 軟體所繪出的晶體模型，可以觀察陰陽離子的相對位置，並參考電子密度與熱參數值來反覆修正 SHELX<sup>12</sup> 內在每個位置上所指定的原子，使 R1、R2 降到

最低值並讓 GOF 落在可信的範圍值內( $R1 < 0.05$ 、 $GOF \approx 1$ )，便可得到較為合理的產物的結構與化學式。

### 2.2.3 X 光粉末繞射鑑定

反應完成後的塊狀產物被放在研鉢內仔細的研磨成均勻的粉末狀。將粉末倒在塑膠製的平板上，用載玻片壓平以利待測物的粉末鑑定。使用的機臺是以銅靶的  $K\alpha(1.5406\text{\AA})$  做為繞射光源的粉末繞射儀(Bruker AXS D8 Advance, Leipzig Germany)。操作電壓為 40KV，電流為 40mA， $2\theta$  繞射角掃描範圍為  $5^\circ \sim 60^\circ$ ，掃描速率為  $0.05^\circ/\text{s}$ 。得到的繞射圖譜以 EVA 軟體處理，再比對 Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) 資料庫來判別產物為已知或未知的化合物。

在確定反應的條件並穩定形成均質的產物後，可進一步依據單晶解析的結果，利用軟體 GSAS<sup>14</sup> 計算理論的粉末繞射圖譜，再與測量產物所得的圖譜比較，判斷產物是否為與單晶相同組成的化合物。

### 2.2.4 元素分析

元素分析使用的機台是交通大學貴儀中心的高解析度場放射掃描式電子顯微鏡(SEM-S4700, Tokyo Japan)配備的元素分析儀(Hitachi H-7500, Japan)。分析原理為將 15kv 高能量的電子束打在黏在碳膠上的晶體上，激發組成原子的外層電子，在內層電子往外遞補的同時會依原子放出不同的能量。根據此放射的特性光，便可鑑定分析物包含何種元素。因此在晶體上挑選較平滑的表面，分別以區域及三個定點進行元素分析，並依據各原子放射能量的強度將其積分，便可得到晶體所含的分子比例。



## 2.2.5 熱分析

產物以清華大學貴重儀器中心的熱分析設備(TA)熱重分析及差示熱分析儀 300 型(Seiko TG/DTA)進行熱分析。熱分析的過程是在高溫爐中放置一材質為氧化鋁的坩鍋，將待測物放置於坩鍋中並懸掛於一組精密的天平上，在溫度的升高同時紀錄待測物重量物的變化。另外在待測物中連接一熱電耦，記錄與標準物( $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末)在相同的升溫過程中是否有明顯的溫差產生，藉以判斷待測物在測試溫度範圍下有無任何反應或者相變化的現象。測量的條件是以每分鐘  $5^\circ\text{C}$  的速率由  $350^\circ\text{C}$  升溫到  $920^\circ\text{C}$ ，在充滿氮氣的環境，每 0.5 秒讀取一次數據觀察在這個溫度梯度間相態及熱分解時的變化情形。目前樣品還在送測當中。

## 2.2.6 電子結構之理論計算

在確定原子間的座標後，便可以進行電子結構之理論計算。理論計算所使用的軟體是 LMTO(the tight-binding linear muffin tin orbitals)。計算時假設所有原子硬球模型之位能為中心對稱，以平均位能來描述各原子的電子結構並定義為零點能，再以零點能重定各原子之位能，以此成為原子球模型位能。實際計算時 k-point 值皆在三百點以上使能量的分佈達到一定的清晰度，並利用態密度(Density of States)，能帶結構分佈圖(Band Structure)與 COHP(Crystal Orbital Hamilton Population)三種圖形分布，用於表現被計算材料的電子結構與原子間作用力情形。

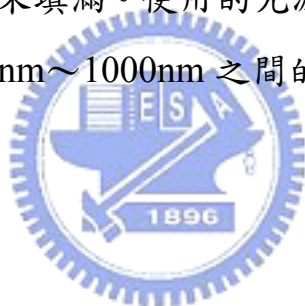
## 2.2.7 電導係數測量

測量電導係數前需先利用油壓機以  $500\text{kg}/\text{cm}^2$  的壓力將粉末狀的待測物壓製成長條的塊材，並將之固定在加熱器上，用銀膠將四條銅線分別黏在塊材兩端及一長面上的兩點後，再以自組裝的電阻測量儀(電壓計:

KEITHLEY 181 Nanovoltmeter，電流供應器: KEITHLEY 224 Programmable Current Source)進行四點探針法的量測。其原理是在真空低溫的條件下，在塊材的兩端輸入固定的電流並逐漸加溫，測量中間兩條銅線隨溫度變化的電壓差，進而可以繪出待測物的導電趨勢，判斷待測物應為導體、半導體或者絕緣體。

## 2.2.8 UV-Vis 反射光譜

量測 UV-Vis 反射光譜的機臺是 Hitachi/U-3010，配備有  $\phi 60$  積分球的光譜儀。測量前須先以壓塊的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  進行背景值的校正。待測物須預先研磨成粉末，鋪平在以透明石英片為底做成的鋁製 holder；若待測物的量不多，則須再以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的粉末填滿。使用的光源是低壓的  $\text{D}_2$  燈所放出的連續光譜，測量待測物在 190nm~1000nm 之間的反射情形。



## 2.3 結果與討論

### 2.3.1 單晶數據分析

經由 CCD 所拍得的繞射點照片可在 SMART 軟體中加以觀察，可以看到大部分繞射點皆具有相當的強度；經過處理後的繞射點數據也顯示  $R_{int}$  為 0.0211，說明該晶體應該不會受到多晶的干擾而影響後續解析的正確性。解得的晶體模型如圖一所示，與已知的硫化物  $\text{La}_4\text{In}_5\text{S}_{13}$  為相同的結構。SHELXTL 軟體在解晶的起始設定上，所有原子位置的電子雲密度皆是以全填滿的方式去計算，所得  $R1/wR2$  為 0.0432/0.1107，原子比例為  $\text{La}_4\text{In}_5\text{Se}_{13}$ 。但是這樣子的分子式並未滿足電荷平衡的原則，呈現正電過多的狀態。因此變更 La 及 In 的設定，在不為百分之百填佔的情況下，精算各個陽離子實際的電子雲密度。結果可以發現只有在淺藍色的 In(4)上，其電子雲的填佔量為正常 In 的三分之二，而  $R1/wR2$  更降為 0.0342/0.0820，同時在分子式上也變成  $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$ ，正好為一電荷平衡的原子比例。詳細的晶體數據、熱參數及鍵距列於下列表中。

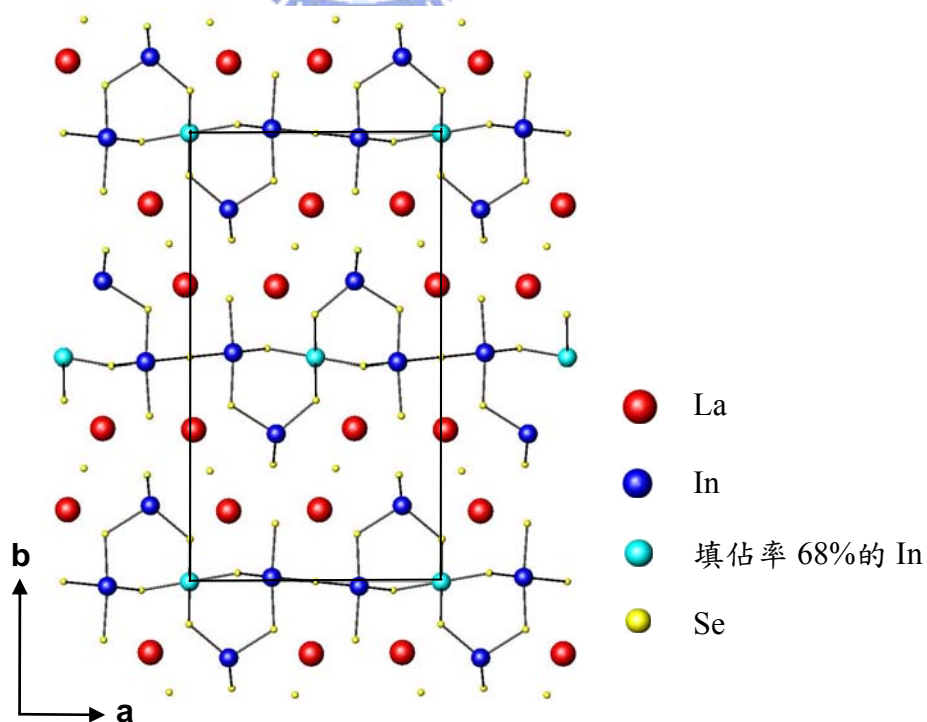


圖 2-1.  $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$  之結構圖

表 2-1、晶體數據

chemical formula	La <sub>4</sub> In <sub>4.66</sub> Se <sub>13</sub>
Fw [g/mol]	2117.18
T of measurement [K]	273(2)
$\lambda$ [Å]	0.71073
crystal system	orthorhombic
space group	<i>Pbam</i>
a [Å]	12.434(4)
b [Å]	22.168(7)
c [Å]	4.1946(12)
V [Å <sup>3</sup> ]	1156.1(6)
Z	2
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	32.222
d <sub>calcd</sub> [Mg/m <sup>3</sup> ]	6.082
F(000)	1797
$\theta$ for data collection	1.84° to 28.32°
index range	-16 ≤ h ≤ 16 -29 ≤ k ≤ 29 -5 ≤ l ≤ 5
reflections collected	13058
independent reflections	1662 [ R(int) = 0.0210 ]
GOF on F <sup>2</sup>	1.142
R(F <sub>0</sub> ) <sup>a</sup> /R <sub>w</sub> (F <sub>0</sub> <sup>2</sup> ) <sup>b</sup>	0.0342/0.0820

$${}^a R(F_0) = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|} \quad {}^b R_w(F_0^2) = \left\{ \frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right\}^{1/2}$$



表 2-2、原子位置及均向熱參數值

Sites	X	Y	Z	U(eq)( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ )
La(1)	0.1553(1)	0.1579(1)	0.5000	13(1)
La(2)	0.0165(1)	0.3393(1)	0.5000	14(1)
In(3)	0.3441(1)	0.3302(1)	0.0000	22(1)
In(4)	0	0	0.5000	108(2)
In(5)	0.3263(2)	0.101(1)	0	68(1)
Se(6)	0.3408(1)	0.1300(1)	0	13(1)
Se(7)	0.1651(1)	0.3934(1)	0.0000	16(1)
Se(8)	0.311(1)	0.2531(1)	0	15(1)
Se(9)	0.29(1)	0.450(1)	0	21(1)
Se(10)	0.1910(1)	0.192(1)	0.5000	31(1)
Se(11)	0.5000	0	0.5000	32(1)
Se(12)	0.3321(1)	0.2621(1)	0.5000	15(1)

表 2-3、非均向熱參數( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ )

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
La(1)	14(1)	14(1)	11(1)	0	0	1(1)
La(2)	15(1)	16(1)	11(1)	0	0	0(1)
In(3)	33(1)	18(1)	15(1)	0	0	2(1)
In(4)	15(1)	23(1)	78(7)	0	0	-7(1)
In(5)	51(2)	14(1)	67(1)	0	0	-11(1)
Se(6)	12(1)	14(1)	12(1)	0	0	-1(1)
Se(7)	16(1)	16(1)	17(1)	0	0	5(1)
Se(8)	19(1)	14(1)	12(1)	0	0	5(1)
Se(9)	14(1)	24(1)	25(1)	0	0	-2(1)
Se(10)	55(1)	17(1)	20(1)	0	0	9(1)
Se(11)	17(1)	43(1)	36(1)	0	0	-6(1)
Se(12)	19(1)	14(1)	13(1)	0	0	0(1)

表 2-4、各原子間距 (Å)

La(1)-Se(6)	$3.1778(10) \times 2$	In(3)-Se(7)	2.6297(15)
La(1)-Se(8)	$3.0236(10) \times 2$	In(3)-Se(9)	2.5714(15)
La(1)-Se(9)	$3.1582(11) \times 2$	In(3)-Se(12)	$2.5893(9) \times 2$
La(1)-Se(10)	3.1074(16)		
La(1)-Se(12)	3.1882(13)	In(4)-Se(9)	$2.9715(10) \times 4$
		In(4)-Se(10)	2.4125(18)
La(2)-Se(6)	$3.1043(10) \times 2$		
La(2)-Se(7)	$3.0422(10) \times 2$	In(5)-Se(6)	2.6645(17)
La(2)-Se(8)	$3.0391(10) \times 2$	In(5)-Se(7)	2.5876(17)
La(2)-Se(12)	3.2095(14)	In(5)-Se(10)	$2.6965(16) \times 2$
		In(5)-Se(11)	$3.0184(15) \times 2$



### 2.3.2 X 光粉末繞射分析

圖 2-2 中黑色的部份為實驗所得的粉末繞射圖，在與 JCPDS 資料庫比對後，並未找到有已知物的存在。另外從圖中可以觀察到繞射峰有相當不錯的半高寬，代表本實驗所得的產物有著不錯的結晶性。圖 2-2 中紅色的部份為利用單晶數據以 GSAS 軟體計算出的理論繞射圖。將之與實驗圖譜進行比較，可以發現兩者的繞射峰位置相當吻合，證實反應所得的產物與晶體有著相同構造及組成的勻相化合物。

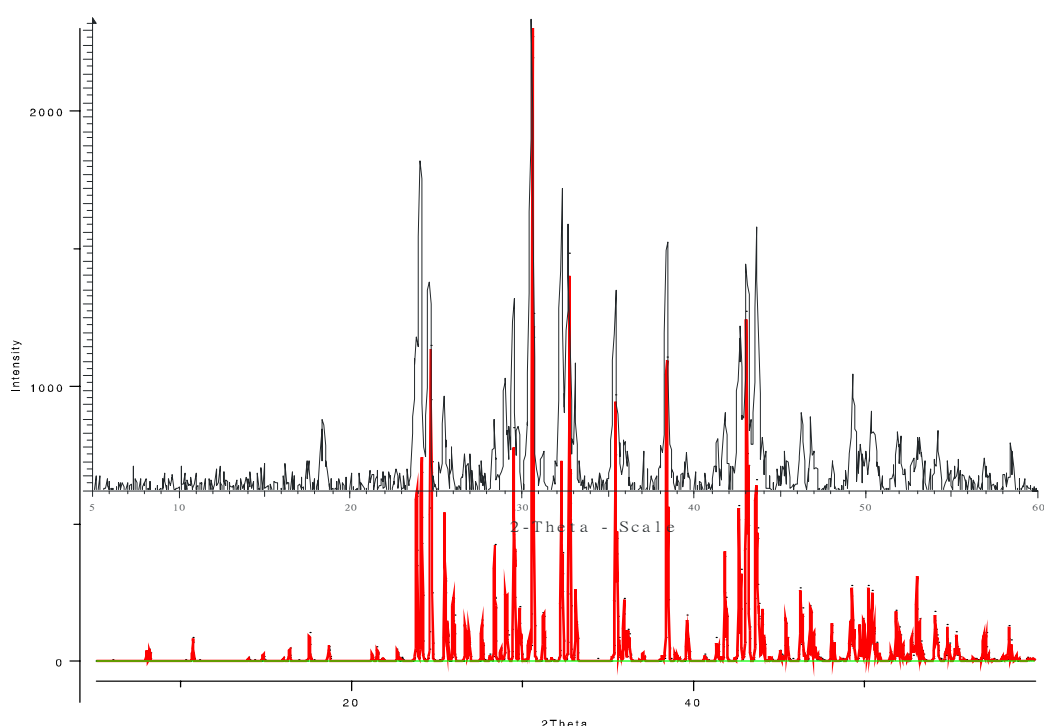


圖 2-2. 粉末繞射圖之比較。黑色部份為本實驗所得的粉末繞射圖。紅色部分為利用單晶數據以 GASA 計算的理論圖譜。

### 2.3.3 元素分析

反應完成後，有灰黑色的針狀晶體附著在產物的表面上。由解晶的結果可以證實此類的晶體的確為實驗欲得到的目標產物，故以此晶體進行元素分析，可以避免副產物的干擾並最逼近真實的原子比例。圖 2-3 為進行元素分析前以掃描式電子顯微鏡拍攝的晶體照片。從照片中可以更清楚的觀

察到晶體上有明顯平滑的晶面。元素分析時即是以該平面選擇區域及單點進行解析，平均所得的原子組成為  $\text{La}_{4.13(2)}\text{In}_{4.82(1)}\text{Se}_{13.06(4)}$ 。

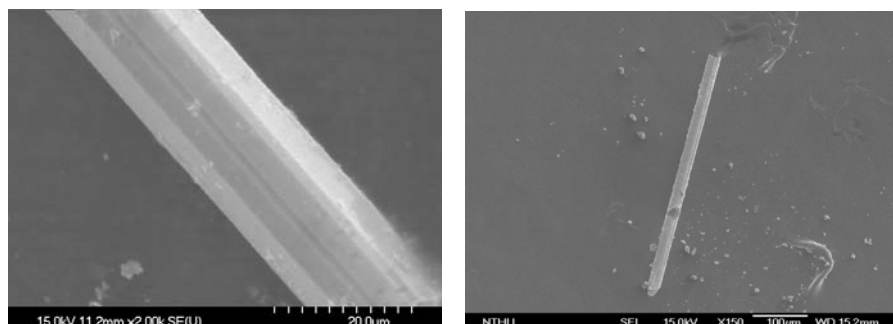


圖 2-3.  $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$  之 SEM

### 2.3.4 結構分析

圖 2-4(a)為  $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$  之多面體結構圖，棕色的部份是  $\text{InSe}_6$  的八面體，包含三分之二填佔的  $\text{In}(4)$ 及全填滿的  $\text{In}(5)$ ；藍色的部份則是  $\text{InSe}_4$  的四面體，以  $\text{In}(3)$ 為中心。從圖 2-4(a)中可以觀察到  $\text{InSe}_6$  沿 a 軸是以端點共享的方式連結，再沿 c 軸以鄰邊共享的方式串連成一平面的層狀結構。 $\text{InSe}_4$  的部分則是與八面體共享端點，等距連結在層狀結構的兩側。

圖 2-4(a)中淺綠色方塊所圍起來的部份為一多面體群單元 $^2[\text{In}_9\text{Se}_{30}]$ ，如圖 2-4(b)所示。從立體的結構來看，包含位於外側的四個  $\text{In}(5)\text{Se}_6$ 、上下四個  $\text{In}(3)\text{Se}_4$  及以未填滿的  $\text{In}(4)$  為中心所構成的八面體。 $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$  便是以此多面體群單元為基礎，依 a 軸及 c 軸的方向重複堆疊進而形成此化合物的主要結構。

多面體群單元 $^2[\text{In}_9\text{Se}_{30}]$ 沿 a 軸與 c 軸連結形成一層狀結構。層與層之間彼此沿著 a 軸錯開二分之一個單元的距離，使得  $\text{In}(3)\text{Se}_4$  的端點上下交錯，在層間形成類似波浪狀的空間。 $\text{La}$  也在此空間均勻地分布，使  $\text{La}$  在與  $\text{In}(4)$ 相同的 ab 平面上因此有狀似波浪的排列；也因為  $\text{La}$  在此空間中與  $\text{Se}$

的鍵結的鍵結作用力，讓層與層之間得以共聚。

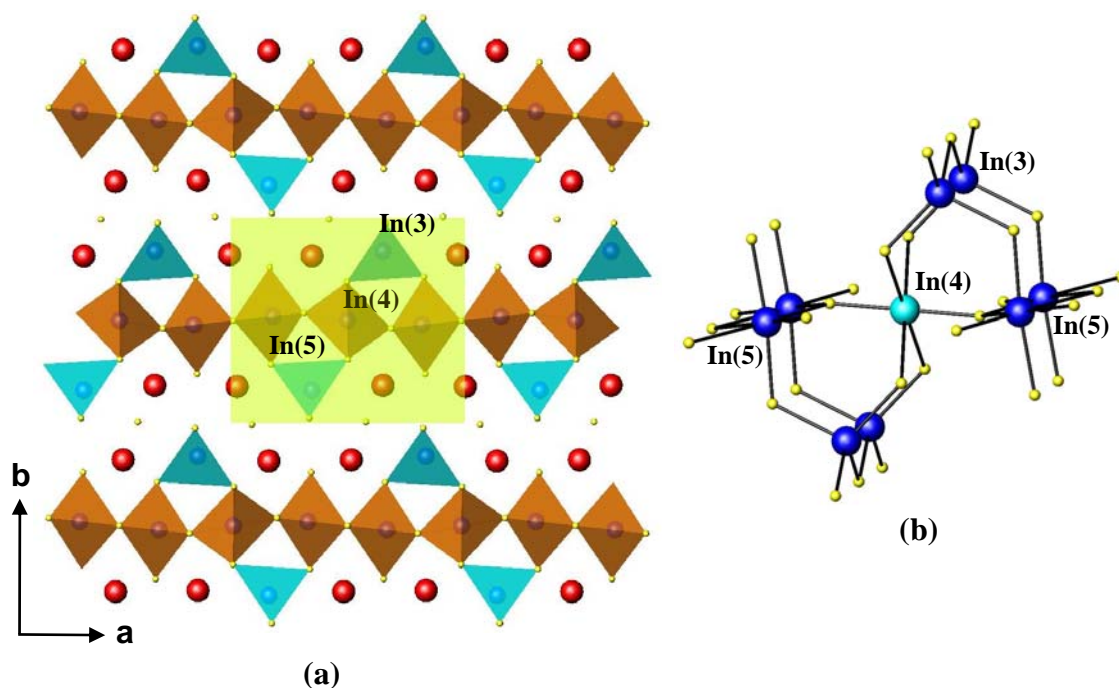


圖 2-4(a)  $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$  之多面體結構圖

(b)  $\infty^2[\text{In}_9\text{Se}_{30}]$  的立體結構圖

In(3)所構成的四面體其鍵長為  $2.57\sim 2.62\text{\AA}$ ，符合一般 In-Se 的鍵長範圍。In(5)的八面體由兩個長鍵及四個短鍵所構成；相反的，In(4)的八面體則有四個長鍵與兩個短鍵。由於鍵長的不同，In(4)Se<sub>6</sub>與 In(5)Se<sub>6</sub>皆為扭曲的八面體。詳細的構型與鍵長繪於圖 2-5。In-Se 的鍵距依 Shannon crystal radii<sup>15</sup> 在六配位環境下是  $2.78\text{\AA}$ 。和 InSe<sub>4</sub> 相較，InSe<sub>6</sub> 皆有明顯超出合理鍵距的鍵長出現，特別是 In(4)Se<sub>6</sub>。然而這樣的鍵距也出現在過去的已知物中。如 In<sub>6</sub>Se<sub>7</sub><sup>16</sup> 也有類似的八面體，彼此以鄰邊共享的方式連結；其中有的八面體在鍵長上可以達到  $2.93\text{\AA}$ 。此種在鍵距上不相等的八面體同樣可見於  $\text{Ca}_{3.1}\text{In}_{6.6}\text{S}_{13}$ <sup>17</sup>、 $\text{Sm}_3\text{InS}_6$ <sup>18</sup> 及  $\text{Tb}_3\text{In}_5\text{S}_{12}$ <sup>19</sup> 等已知化合物中。另外過大的鍵長，也會減弱 In(4)與相鄰的 Se 的交互作用。因此 In(4) 的環境在和 In(5)相較之下，In 較不易在 In(4)這個位置上穩定的存在，進而造成 In 未完全填佔的狀態。



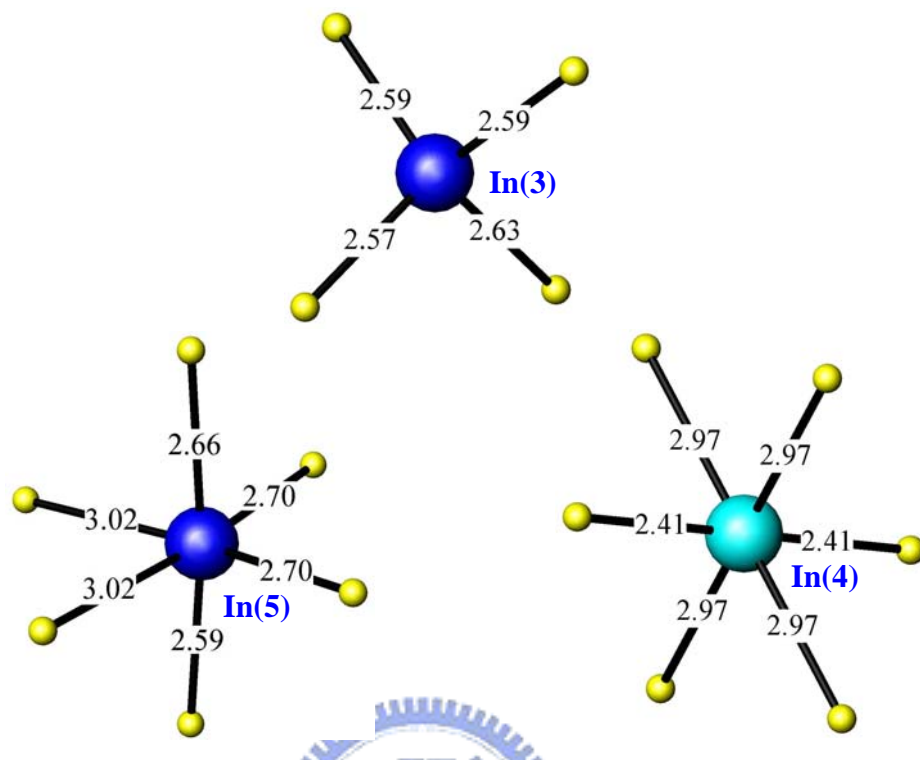


圖 2-5. In-Se 所形成之多面體及其鍵長

考量到電負度的差距，La 與 Se 之間的作用力應為離子鍵，再加上 La 的原子半徑相較於 In 大上許多，因此 La 與 In 在鍵長上，如表四所示有著不小的差距。La-Se 的鍵距依 Shannon crystal radii 在八配位環境下約為  $3.14\text{\AA}$  左右。在已知的化合物中，La-Se 的鍵長分佈在  $3.02\sim 3.20\text{\AA}$  左右。因此推測 La(2) 與 Se 有八個配位，La(1) 與 Se 則只有七個配位。圖 2-6 為 La 的配位圖。在圖 2-6 中，La(1) 與 Se 的相對位置與 La(2) 相當類似，在環境上 La(1) 與 Se 也可以為八配位。而 La(1) 與 Se(11) 的距離之所以較 La(2) 與 Se(10) 來得遠，在於 Se(10) 及 Se(11) 在 In(5) 八面體共組的平面上，該平面是向 La(2) 傾斜，因此造成兩者原子間的距離差異近  $0.5\text{\AA}$ ，但就環境上可以說是相同的。

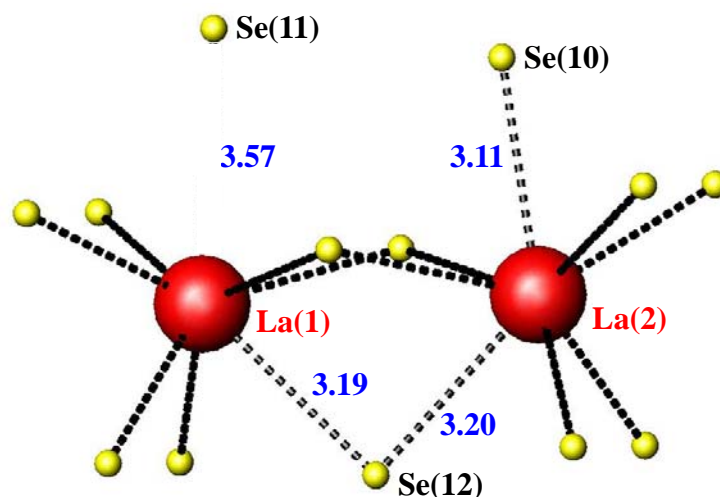


圖 2-6. La-Se 之配位圖

### 2.3.5 電子結構之理論計算

LMTO(the tight-binding linear muffin tin orbitals)這套軟體在計算原子間交互作用力的能量時，是以每個位置皆是原子百分之百填佔的情況下進行。因此若以晶體解得的原子座標進行計算，得到的結果會是  $\text{La}_4\text{In}_5\text{Se}_{13}$  的理論計算圖。圖 2-7(a)為  $\text{La}_4\text{In}_5\text{Se}_{13}$  選取 -2eV 到 2eV 能量範圍之 DOS 圖。圖中顯示，雖然能帶間存在有約 0.7eV 的能隙，但 Fermi level 填入的位置是在傳導能帶(conduction band)上，因此就一般電性的判斷， $\text{La}_4\text{In}_5\text{Se}_{13}$  應為一導體。然而 In(4)在填佔率上只有 67%，在電量減少的情況下，Fermi level 的位置應該較  $\text{La}_4\text{In}_5\text{Se}_{13}$  所模擬的還要再低。

如果要更瞭解 Fermi level 在能帶中的位置及 DOS 的分布狀況，應提出更正確的分模型去模擬真實的狀況。模擬 In 部分填佔是現在必須要解決的問題。In 的電子組態為  $[\text{Kr}]5s^24d^{10}5p^1$ ，其三個價電子填入的軌域分別為 5s 及 5p。In(4)在該位置上只有百分之六十七填佔，意指其價電子數也僅填滿三分之二。故在減少一個電子的情形下，In(4)的電子組態可以視為  $[\text{Kr}]5s^24d^{10}$ ，與 Cd 是相同的電子組態。因此，將 Cd 原子放入 In(4)的位置去模擬未填滿的 In，以相同的電子軌域及更正確的電子數進行理論計算。

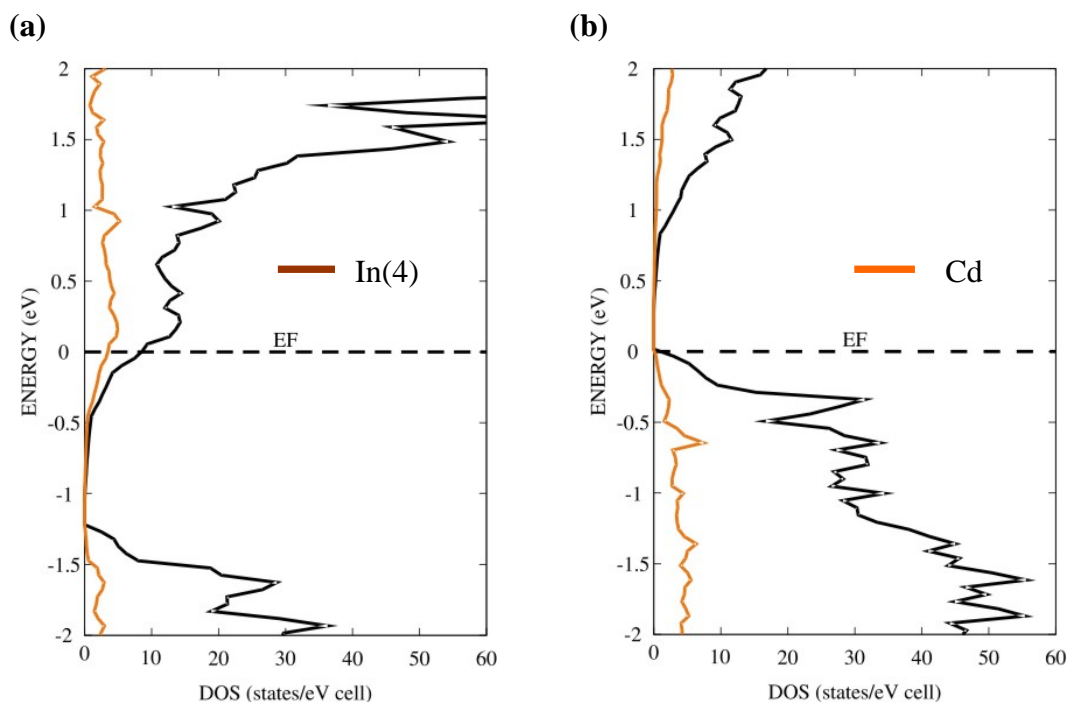


圖 2-7. (a)  $\text{La}_4\text{In}_5\text{Se}_{13}$  之 DOS 圖  
(b)  $\text{La}_4\text{CdIn}_4\text{Se}_{13}$  之 DOS 圖

圖 2-7(b)為  $\text{La}_4\text{CdIn}_4\text{Se}_{13}$  之 DOS 圖，選取 -2eV 到 2eV 能量範圍。比較兩能階密度圖的差異， $\text{La}_4\text{CdIn}_4\text{Se}_{13}$  的能帶分布較  $\text{La}_4\text{In}_5\text{Se}_{13}$  密集，且能隙的大小縮減到約 0.5eV。而 Fermi level 的位置則如預期般往下移，又正好落在價電能帶(valence band)的頂端，意指  $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$  在理想的狀態下，導電度並不如  $\text{La}_4\text{In}_5\text{Se}_{13}$  模擬下的那般顯著，而應有更多屬於半導體的物理性質。

儘管用 Cd 取代 In 去接近 In(4)位置上的電子數，但 Cd 畢竟不是產物中的組成元素。最好的模型還是設法以 In 自身的軌域與電子組態去模擬。LMTO 在設定上是以每個原子皆百分之百填佔的情形進行計算，因此若要讓 In(4)這個位置上的電子數是 67%的話，或許可以在單位晶胞上做些改變。圖 2-8 為變更晶格參數後的  $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$ 。圖中綠色的框框為原本的單位晶胞。利用 atoms 軟體將  $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$  的單位晶胞沿 c 軸放大三倍後，再刻意的將一個淺藍色的 In(4)刪除。將過這樣的操作，如橘色的框框，單位晶格中三個 In(4)的位置中只有兩個填佔，使得綜觀上 In 在這個位置的電子

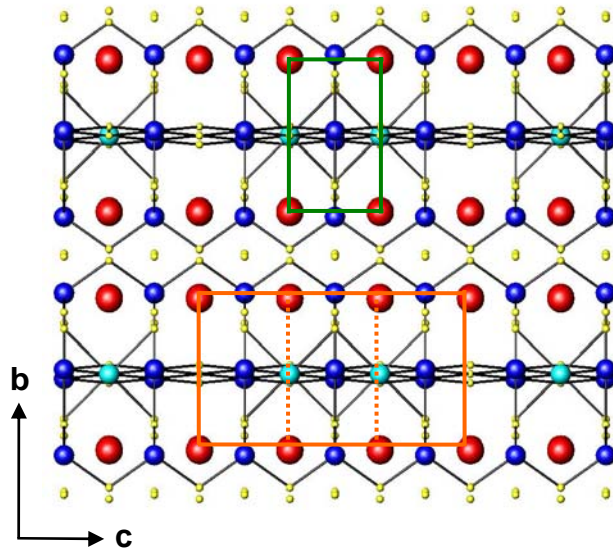


圖 2-8. 沿 c 軸擴大三倍的  $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$  單位晶胞

平均數為全填滿的百分之六十七。這樣的單位晶胞模型最接近  $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$  的真實環境。

圖 2-9 為擴大三倍後的  $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$  選取 -2eV 到 2eV 能量範圍之 DOS 圖。以此圖與  $\text{La}_4\text{CdIn}_4\text{Se}_{13}$  所模擬的 DOS 圖做比較，最引人注目的是 Fermi

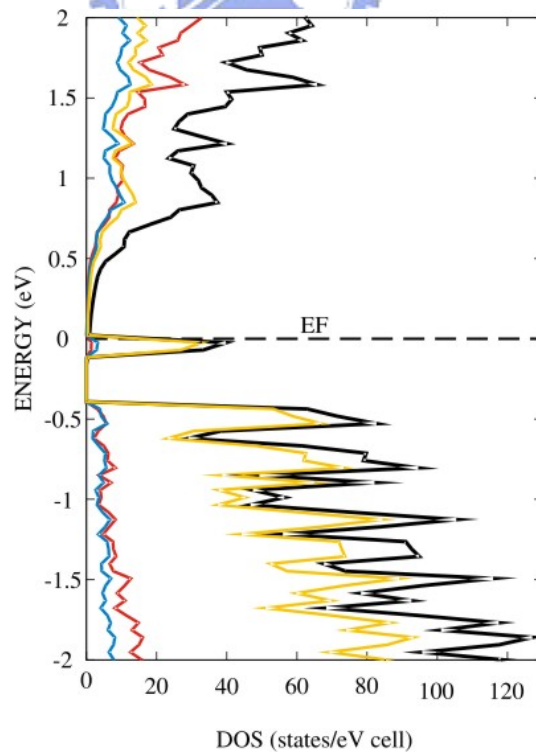


圖 2-9. 擴大三倍後的  $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$  之 DOS 圖。紅色的部分為 La 的 PDOS，藍色為 In 的 PDOS，黃色為 Se 的 PDOS。

level 填入的位置是在一細長又窄的能帶。此能帶與導電帶相連並與價電帶間隔約有 0.3eV 的能隙。在  $\text{La}_4\text{CdIn}_4\text{Se}_{13}$  模擬的 DOS 圖中並看不到有此細長能帶的趨勢存在。

LMTO 可以計算 partial density of states 來瞭解各個元素對於 DOS 的貢獻，進而釐清 -0.1eV 到 0eV 之間細長能帶的來源。在圖九中，可以觀察到 La 的 5d、In 的 5p 及 Se 的 4p 軌域能階從價電能帶到導電能帶皆有所分佈，但在細長能帶的部分則以 Se 的軌域能階做為最主要的貢獻。

進一步計算每個 Se 位置在此細長能帶區域上貢獻的 PDOS，如圖 2-10。由圖中可以明顯地比較出 site 10、11 的 Se 在細長能帶區域的貢獻是最大的。一般而言，分子由於鍵結的複雜性導致能帶呈現連續性的分佈；而細長能帶的出現則代表在該區域的軌域能階是屬於獨立存在、不與其他原子作用的狀態。在圖 2-11 裡，可以看到於三倍的  $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$  中刪除掉一個 In 的結果，會導致 Se(10) 無法完全的鍵結，而這部份屬於 non-bonding 的軌域，則是造成費米能帶附近能帶細長的原因。

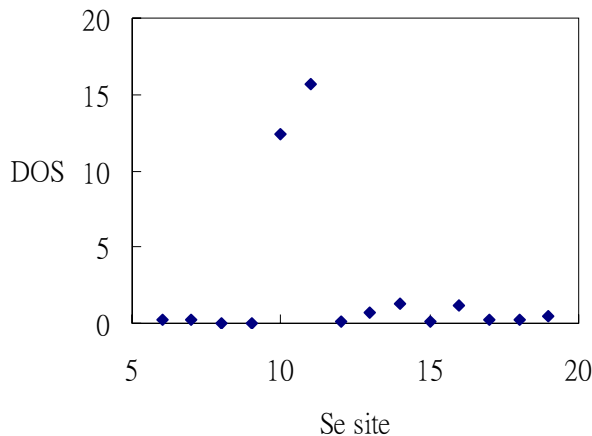


圖 2-10. 各個位置之 Se 在狹長能帶區域上的 DOS

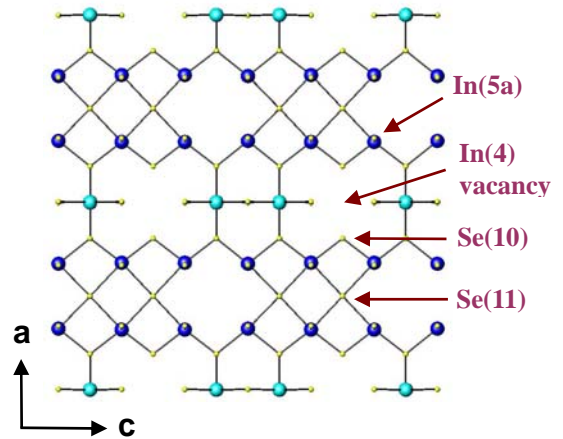


圖 2-11. Se10、Se11 之位置圖

此外，圖 2-12 的 COHP 圖顯示 Se(10)、Se(11) 與 In(5a) 在 Fermi level 附近的共價鍵結依舊存在，說明為何在細長能帶上亦可觀察到 In 的貢獻。



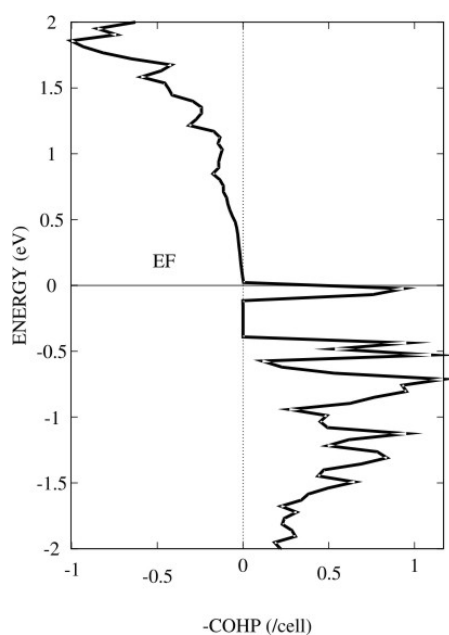


圖 2-12. In(5a)-Se10、Se11 的 COHP 曲線圖

然而在真實的分子內，於 In(4) 的位置並不如圖 2-11 般完全沒有原子的存在，若要更具體的描述  $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$  的能帶分布，就必須綜合三倍的  $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$  與  $\text{La}_4\text{CdIn}_4\text{Se}_{13}$  的分子模型所模擬出來的結果。因此預測  $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$  真實的能帶分布，Fermi level 還是填滿至價電帶的頂端；同時價電能帶與傳導能帶在能隙上的差距可能不如  $\text{La}_4\text{CdIn}_4\text{Se}_{13}$  達 0.5eV，應縮小甚至如三倍的  $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$  模擬般接近能帶相連的狀態。

圖 2-13 為三倍的  $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$  沿著 First Brillouin Zone 的能帶圖。從圖中可以看到在 Fermi level 附近有一幾近貼平的能帶，藉由 DOS 圖推估應為 Se10 的軌域貢獻所致，若因此推測則電子可供躍遷或自由移動的能帶範圍並不大。但是傳導帶在 Y 到 X 二點間幾乎貼平價電帶，甚至在 G 到 Z 二點間與穿過 Fermi level 與價電帶有所相交，類似於在三倍  $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$  的 DOS 圖中模擬的預測。因此  $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$  在電性上的表現似乎為導體，但可預期其傳導效率應不是很好；而測量電導度結果，亦符合預測其電阻達 2.31MΩ。

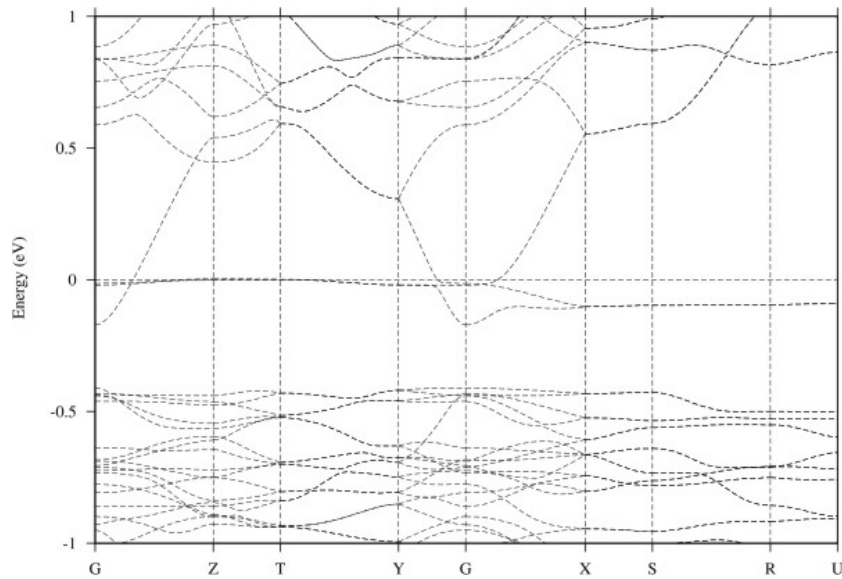


圖 2-13. 三倍的  $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$  沿著 First Brillouin Zone 的能帶圖(Band structure)

綜合理論計算在電子結構上的預測，可以發現以三倍的  $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$  的分子模型進行模擬的結果，在電性上的某些部份似乎是互相矛盾。而且在 DOS 圖上的表現，亦在某些趨勢上與  $\text{La}_4\text{CdIn}_4\text{Se}_{13}$  模擬的結果有更多的出入。究其原因，可能是在 LMTO 軟體的設計上是以固定的球體模型去計算電子的結構關係，在三倍的  $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$  的分子模型中強迫拿掉 In 的情況下，系統在此位置上給予過大的 empty site 造成計算上的誤差。然而此部分的推測，亦需要針對 LMTO 的原理進行更深入的瞭解與研究才能予以證實；也因為如此，在電子結構的決定上，大部分還是以  $\text{La}_4\text{CdIn}_4\text{Se}_{13}$  所模擬的結果為主。

### 2.3.6 UV-Vis 反射光譜

圖 2-14 為  $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$  的 UV-Vis 反射光譜圖。在量測的範圍內，即 2.5~4 eV 之間， $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$  並沒有吸收的現象。此結果可以印證之前藉由理論計算的推論，即能隙應不大於 0.5 eV。

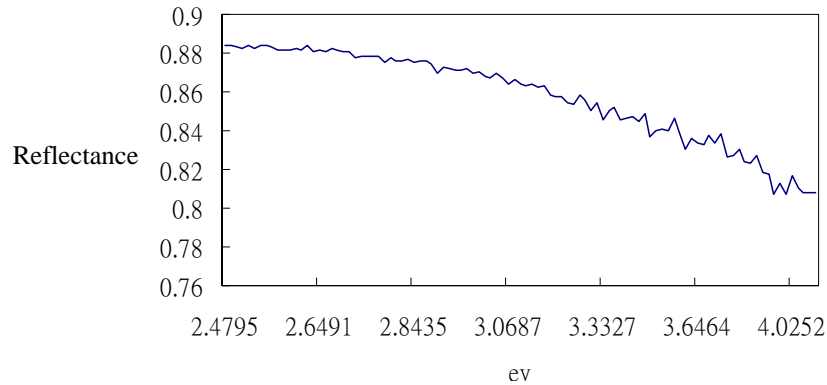


圖 2-14.  $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$ 之UV-Vis反射收光譜圖

## 2.4 結論

$\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$ 在  $825^\circ\text{C}$ 的環境下以該比例的元素態反應物成功地被合成出來。結構上是 $\text{InSe}_6$ 以鄰邊共享的方式連結起來，並在端點的地方與 $\text{InSe}_4$ 相接形成二維的層狀結構後，再以La-Se的離子鍵將層與層串聯起來。利用單晶解析的結果，可以發現在In(4)的位置上其電子密度只有 67%的填占，符合離子模型依電荷平衡所給予的預測。以 Cd模擬In未填滿的電子組態進行的理論計算顯示 $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$ 應為半導體。但以擴大三倍軸長的 $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$ 的晶體模型所計算出的DOS圖及band structure，推測此化合物因為在Fermi level上有Se未定域化的p軌域，故在電子的傳導效率上應不是很好。

1. Fischer, O. *Springer Ser. Solid-State Sci.* **1990**, 90, 96-112.
2. Prodan, A.; Marinkovic, V.; Boswell, F. W.; Bennett, J. C.; Remskar, M. *J. Alloys Compd.* **1995**, 219, 69-72.
3. Tritt, T. M. *Science* **1999**, 283, 804-805.
4. Mitchell, K.; Ibers J. A., *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1929-1952.
5. Patrie, M.; Guittard, M. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. Ser. C* **1969**, 268C, 1136-1138.
6. Guittard, M.; Carre, D.; Kabre, T. S. *Mater. Res. Bull.* **1978**, 13, 279-286.
7. Aliev, O. M. *Inorg. Mater. USSR* 16, **1980**, 1027-1031.
8. Carre, D.; Guittard, M.; Adolphe, C. *Acta Crystallographica B* **1978**, 34, 3499-3501.
9. Guseinov, G. G.; Mamedov, F. H.; Mamedov, H. S. *Dokl. Akad. Nauk Azerb. SSR* **1979**, 35, 50-53.
10. Poltmann, F. E.; Hahn, H. *Naturwissenschaften* **1971**, 58, 54-54.

11. *SMART Version 5.054 Data Collection and SAINT-Plus Version 6.22 Data Processing Software for the SMART System.*, Madison, WI, 2000
12. Sheldrick, G. M. *SHELXL-97*; Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen: Göttingen. 1993.
13. Jansen, Z. H. *Ultramicroscopy* **2002**, 90, 291.
14. Toby, B. H. *J. Appl. Cryst.* **2001**, 34, 210.
15. Shannon, R. D. *Acta Crystallogr. A* **1976**, 32, 751.
16. Hogg, J. H. C. *Acta Crystallogr. B* **1971**, 27, 1630-1634.
17. Ginderow, D. *Acta Crystallogr. B* **1978**, 34, 1804.
18. Chapuis, G.; Niggli, A. *J. Solid State Chem.* **1972**, 5, 126.
19. Carre, D. *Acta Crystallogr. B* **1977**, 33, 2540.

