

第四章、總結

4.1 $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$

$\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$ 以CCD收集的繞射點進行晶體解析的結果可以發現，在其中一八面體 InSe_6 的位置僅被三分之二的In填佔，使得該分子的比例可以自全填滿的 $\text{La}_4\text{In}_5\text{Se}_{13}$ 變為 $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$ ，符合分子在一般的離子模型下所應維持的電荷平衡。因為LMTO軟體上的限制，無法讓In以部份填佔的方式進行電子結構的理論計算。因此以三種不同分子模型的計算結果來推測 $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$ 的電子結構圖。

以 $\text{La}_4\text{In}_5\text{Se}_{13}$ ，即全填滿的情形下所計算的結果，Fermi level填入傳導帶的位置，故在電性上應為導體。另以Cd來模仿In三分之二填滿的電子組態，即 $\text{La}_4\text{CdIn}_4\text{Se}_{13}$ 計算的結果，在電子數略減的情形下Fermi level填入的位置在價電帶的頂端，同時與傳導帶間存有約0.5eV的能隙。

最後則是在atom軟體下，擴大 $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$ 三倍的單位晶胞並拿掉一個In，以最接近實際分布情況的分子模型進行計算。從DOS圖的結果可以發現在Fermi level的附近，Se部分的p軌域因無法與In鍵結而在這個位置上出現未定域化的狹長能帶。因此 $\text{La}_4\text{In}_{4.66}\text{Se}_{13}$ 雖然為一半導體，但預期其真實的電子傳導效率應不是很好。

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)

在本系統的研究中，主要嘗試在各種不同條件下的反應結果。

鹽類的部份，分別以KCl、CsCl、 MgCl_2 及 CaCl_2 實驗的結果發現並無法如NaCl般將成為化合物組成元素的來源之一。摻雜金屬元素的部份，以元素分析的結果可以得知，在金屬元素的離子半徑過大(Ba：1.48 Å)的情形下，或者摻雜金屬的偏好位置(Zn：四面體)亦會影響摻雜行為的進行。此

外，Ga亦無法與In成功地在此系統中並存。

晶體解析的部份，由於在陽離子的位置上並無法得到固定的元素比例，推測應是金屬元素選擇性地與Na、La進行混合填佔。因此進一步的針對這些位置上電子密度消長的關係進行分析，可以推測出金屬元素的摻雜機制：在沒有其他因素的影響下，帶二價的金屬元素應是偏好摻雜在M(1)~(3)的位置，如Sr、Mg；而Ca的離子半徑與配位環境與La相當接近，因此應偏好與La共存，並與取代Na為主；Mn與Pb在M(1)~(3)的位置亦同樣的有摻雜作用，但由於此二元素與其他金屬相較，與Se的作用力是屬於具有方向性的共價鍵，因此另外更適於填佔在MSe₆八面體的中心位置M(23)、M(24)，而此結果亦反映在晶體解析出的分子比例中。

