

四元新化合物， $(M_xIn_{1-x})Pb_4In_8X_{17}$ ($M=Mn, Fe, Cu, Ag, Au$; $X=S, Se; x=0.5, 1$) 的合成，結構與物性分析

學生：王冠程

指導教授：李積琛 博士

國立交通大學應用化學研究所 碩士班

摘 要

五種新的四元 $MnPb_4In_8Se_{17}$ ($M=Mn, Fe$) 與 $M_{0.5}Pb_4In_{8.5}S_{17}$ ($M=Cu, Ag, Au$) 化合物可以利用固態反應法在溫度 750°C 與 900°C 下被合成出來。它們的晶系都屬於 monoclinic，空間群同為 $P2_1/m$ ，若從 b 軸垂直投影，可以發現晶體結構是由一層 CdI_2 -type， $\infty_2[InX_2]^{-1}$ 與一層 $NaCl$ [100]-type， $\infty_2[(M_xIn_{1-x})PbInX_3]$ 的單元構造沿著 c 軸堆疊排列而成。對於 Se 的系統，過渡元素 Mn 與 Fe 填在 $M12$ 和 $M13$ (M : 原子位置)， S 系統的 Cu, Ag 則變換成 $M10$ 與 $M11$ ，而 Au 更只填在 $M10$ 的位置。透過能帶計算得知 Mn 與 Fe 的 d 軌域似獨立存在，與周圍 Se 原子軌域形成弱的反鍵結作用力，而且接近未鍵結狀態，造成電子不易傳導。在電導係數與 Thermopower 係數測量方面，則顯出上述五種化合物都屬於半導體行為，而且同樣都是具有較大的電阻。藉由 UV 吸收光譜實驗，可以估算出 Cu, Ag, Au 的系統其能隙都在 1.4 eV 左右。關於含 Mn 化合物的磁化率測量結果則表現出是典型的順磁性行為 ($Mn^{2+}: t_{2g}^3 e_g^2, S=5/2$)，至於 Fe 的系統則會在溫度約 125K 時發生相變化。

Synthesis and Characterization of New Quaternary Chalcogenides, $(M_xIn_{1-x})Pb_4In_8X_{17}$ ($M=Mn, Fe, Cu, Ag, Au$; $X=S, Se$; $x=0.5, 1$)

Student : Kuan-Chen Wang

Advisor : Dr. Chi-Shen Lee (李積琛)*

Department of Applied Chemistry, Nation Chiao Tung University,
Hsinchu(300), Taiwan

In this report, five new chalcogenides, $MPb_4In_8Se_{17}$ ($M=Mn, Fe$) and $M_{0.5}Pb_4In_{8.5}S_{17}$ ($M=Cu, Ag, Au$) were synthesized at 1023K and 1123K by solid-state reactions. These compounds crystallized in the space group $P2_1/m$, monoclinic system. The crystal structure features the combinations of CdI_2 -type layer of ${}_2[InX_2]^{-1}$ and NaCl [100]-type layer of ${}_2[(M_xIn_{1-x})PbInX_3]$ units along c -axis. For selenide phases, Mn and Fe atoms prefer to occupy on M12 and M13 sites. On the other hand, for the sulfide phases, the late transition metals (Cu, Ag, Au) favor to occupy on M10 and M11 sites. The results of LMTO band calculations indicate that Mn d and Fe d orbitals dominate the electronic states near the Fermi level and the interactions to surrounding Se atoms are essentially weak antibonding, which suggest bad mobility of electrons from Mn d and Fe d orbitals. These compounds show semiconducting behavior and possess large resistance in the electrical conductivity and thermopower measurements. UV absorption experiments for the sulfide phases suggest the band gap are close to 1.4eV. The magnetic susceptibility measurements for the Mn-phase show typical paramagnetic behavior of spin only Mn^{2+} ($t_{2g}^3e_g^2$, $S=5/2$). However, the molar susceptibility of Fe-phase indicates a phase transition occurred at 125K.

誌 謝

兩年的碩班生活一轉眼就已來到尾聲，當中有苦有樂。苦的是研究所考試的無奈，對自己實驗方向毫無頭緒與須挑戰面對畢業後的茫然未來，樂的是研究成果令人開心，未知的將來也漸有規劃，期待。不過無論是苦是樂，我相信都是完成此篇碩士論文所需的動力，也是成長必經的歷練。

依例還是得感謝這段碩士生活期間幫助、鼓勵過我的人。首先我得對家父與家母說聲謝謝，感激他們在我膝蓋開刀期間無微不至的悉心照顧，願意給我多點時間彌補手術住院無法順利完成研究所考試的遺憾，同時願意包容我，體諒我，實在是感激萬分。

再來必須謝謝 李積琛 老師的指導，感謝老師將我拉進無機材料的領域，教導我如何在無機的世界尋找知識與讀書的樂趣，也思索老師對我畢業後的出路所提的建言。同時還對參與我碩士論文口試的 陳登銘 老師與許火順 老師感激萬分。多謝這三位老師對此篇論文的指導與批評，才能夠讓我順利的完成碩士兩年來最重要的研究成果，並集結成此書以供參考。

當然實驗室裡的夥伴也是不可少的。多謝明芳、奎伯與文亨在實驗上的心得分享，還有一起享受研究外的打球樂趣。再來則是明誠、靜宜、芳卿與學弟偉印跟朝翔，將實驗室的氣氛處理得宜，談天說笑間也能夠專心於研究，讓同處一室的研究夥伴彼此更有向心力，我相信這對唸書來說是很重要的影響元素。總之要感謝的人很多，一時間無法一一表達，而且短短幾句感謝的話也無法真正表達我內心的激動，不過我想不吝表達自己的想法，也是一種真正能夠感動人的方式。最後還是一句話，謝謝你們，感激不盡。

目 錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
誌謝.....	III
目錄.....	IV
表目錄.....	VII
圖目錄.....	VIII
第一章 緒論.....	1
1. 參考文獻.....	7
第二章 $MPb_4In_8Se_{17}$ (M=Mn, Fe) 的合成、結構與物性分析.....	8
2.1 摘要.....	8
2.2 緒論.....	9
2.3 實驗部分.....	11
2.3.1 反應試劑.....	11
2.3.2 合成.....	11
2.3.3 產物鑑定.....	12
a 粉末繞射分析.....	12
b 元素分析.....	13
2.3.4 晶體結構分析.....	14
2.3.5 熱分析.....	15
2.3.6 能帶計算.....	15

2.3.7 UV 反射光譜	15
2.3.8 電荷傳輸測量	16
a 電導係數.....	16
b Thermopower 係數.....	16
2.3.9 磁化率	17
2.4 結果與討論	18
2.4.1 合成、純化與熱分析	18
2.4.2 MnPb ₄ In ₈ Se ₁₇ 晶體結構的分析過程	22
2.4.3 晶體結構描述	31
2.4.4 電子結構分析	35
2.4.5 UV 反射光譜.....	42
2.4.6 電導係數與 Thermopower 係數測量結果.....	43
2.4.7 磁化率	44
2.5 結論	48
2.6 參考文獻.....	49



第三章 四元新穎化合物，M_{0.5}Pb₄In_{8.5}S₁₇(M=Cu, Ag, Au)的合成、晶體結構與物性分析.....	51
3-1 摘要.....	51
3.2 緒論	52
3.3 實驗部分	53
3.3.1 反應試劑與合成.....	53
a. 反應試劑.....	53
b. 合成.....	53
3.3.2 相關實驗	54
3.3.3 結構分析.....	54

3.4 結果與討論.....	55
3.4.1 晶體結構分析.....	55
3.4.2 合成與純化.....	66
3.4.3 熱分析(DTA/TGA).....	67
3.4.4 結構描述.....	69
3.4.5 UV 反射光譜與電阻率.....	74
3.5 結論.....	76
3.6 參考文獻.....	77
第四章 總結.....	79
附錄 I (M_xIn_{1-x})Pb₄In₈X₁₇(M=Mn, Fe, Cu, Ag, Au)系統的延伸與變化 ..	81
1. 導電性的改善.....	81
2. MPb ₄ In ₈ Se ₁₇ (M=Mn, Fe)系統.....	82
3. M _{0.5} Pb ₄ In _{8.5} S ₁₇ (M=Cu, Ag, Au)系統.....	83
4. 特殊物理性質的調控.....	84
5. 結構的轉換.....	85
6. 結論.....	86
附錄 II 反應列表.....	87

表 目 錄

表 2-1. $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ 與 $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ 的晶體結構資料表。	24
表 2-2a. $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ 原子位置與熱參數值。	25
表 2-2b. $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ 原子位置與熱參數值。	26
表 2-3a. $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ 中各原子的非均向熱參數值。	27
表 2-3b. $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ 中各原子的非均向熱參數值。	28
表 2-4a. $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ 各陽陰離子之鍵長。	29
表 2-4b. $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ 各陽陰離子之鍵長。	30
表 3-1. $\text{M}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) 的晶體結構資料。	56
表 3-2a. $\text{Cu}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 原子位置與熱參數值。	57
表 3-2b. $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 原子位置與熱參數值。	58
表 3-2c. $\text{Au}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 原子位置與熱參數值。	59
表 3-3a. $\text{Cu}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 中各原子的非均向熱參數值。	60
表 3-3b. $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 中各原子的非均向熱參數值。	61
表 3-3c. $\text{Au}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 中各原子的非均向熱參數值。	62
表 3-4a. $\text{Cu}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 各陽陰離子之鍵長。	63
表 3-4b. $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 各陽陰離子之鍵長。	64
表 3-4c. $\text{Au}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 各陽陰離子之鍵長。	65
附表. 各實驗比例，溫度與反應結果。	87

圖目錄

圖 1-1. 熱電晶片的材料原型。	2
圖 1-2. 熱電裝置的動力產生示意圖。	2
圖 1-3. $\text{PbSe-In}_2\text{Se}_3$ 反應系統的相圖。	6
圖 2-1. $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ 的粉末 X-Ray 繞射圖。	12
圖 2-2. $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ 晶體的 SEM 圖。	13
圖 2-3. $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ 的實驗與理論 X-Ray 繞射比對圖。	19
圖 2-4. $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ 的實驗與理論 X-Ray 繞射比對圖。	19
圖 2-5. 實驗比例為 $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ 、 $\text{Pb}_4\text{In}_9\text{Se}_{17}$ 與 $\text{Pb}_4\text{In}_{8.67}\text{Se}_{17}$ 的 X-Ray 繞射比對圖。	20
圖 2-6. $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ 的 DTA 與 TGA 熱分析圖。	21
圖 2-7. $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ 的晶體結構圖。	31
圖 2-8. $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ 化合物中，陽離子環境的示意圖。	33
圖 2-9. $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ 與 $\text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}$ 的晶體結構比較圖。	35
圖 2-10. $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ 中，原子平均貢獻的相對能量對六配位 M(site) 的能量分布圖。	37
圖 2-11. $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ 的 a. DOS 與 b. COHP 分布圖。	38
圖 2-12. $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ 的能帶結構分布圖。	39
圖 2-13. $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ 的 a. DOS 與 b. COHP 分布圖。	41

圖 2-14. $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ 的能帶結構分布圖。	42
圖 2-15. $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ 與 $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ 的吸收光譜圖。	43
圖 2-16. $\text{MPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ ($M=\text{Mn}, \text{Fe}$) 的電導係數對溫度作圖。	43
圖 2-17. $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ 的磁化率與磁化率倒數對溫度曲線圖。	45
圖 2-18. 以 χ_0 修正後的 $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ 的磁化率倒數對溫度作圖。	46
圖 2-19. $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ 的磁化率對溫度曲線分布圖。	46
圖 3-1. $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 的粉末 X-Ray 繞射圖。	66
圖 3-2. 實驗比例為 $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 、 $\text{Pb}_4\text{In}_9\text{S}_{17}$ 與 $\text{Pb}_4\text{In}_{8.67}\text{S}_{17}$ 的 X-Ray 繞射比對圖。	67
圖 3-3. $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 的 DTA 與 TGA 熱分析圖。	68
圖 3-4. $\text{Cu}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 的晶體結構圖。	71
圖 3-5. $\text{Cu}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 化合物中，陽離子的環境示意圖。	72
圖 3-6. $\text{M}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ ($M=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) 與 $\text{Pb}_4\text{In}_9\text{S}_{17}$ 的晶體結構比較圖。	73
圖 3-7. $\text{M}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ ($M=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) 的反射光譜圖。	74
圖 I -1. SnSb_2Se_4 延 b 軸投影的結構圖。	83
圖 I -2. $\text{M}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{X}_{17}$ ($M=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}; \text{X}=\text{S}, \text{Se}; x=0.5, 1$) 系統中過渡元素填佔的原子位置變化圖。	85