

## 第二章

### MPb<sub>4</sub>In<sub>8</sub>Se<sub>17</sub> (M= Mn, Fe) 的合成、結構與物性分析

#### 2.1 摘要

在真空狀態的石英管裡，以溫度 1023K 加熱 M: P: In: Se=1: 4: 8: 17 (M=Mn, Fe) 的莫耳比例的純元素混合物，可以獲得兩種不同組合的新材料，MnPb<sub>4</sub>In<sub>8</sub>Se<sub>17</sub> 與 FePb<sub>4</sub>In<sub>8</sub>Se<sub>17</sub>。這二種標題化合物的結晶系統都屬於 monoclinic，空間群同為  $P2_1/m$ ， $Z=2$ ，利用單晶繞射儀(Bruker SMART) 對 MnPb<sub>4</sub>In<sub>8</sub>Se<sub>17</sub> 與 FePb<sub>4</sub>In<sub>8</sub>Se<sub>17</sub> 二化合物進行繞射點收集並用 SHELX-97 軟體作結構分析後，得到的晶胞常數各為 MnPb<sub>4</sub>In<sub>8</sub>Se<sub>17</sub>,  $a=13.207(2)$  Å,  $b=4.0670(6)$  Å,  $c=28.399(4)$  Å,  $\beta=94.557(3)^\circ$ ,  $V=1520.5(4)$  Å<sup>3</sup>,  $R_1/wR_2=0.0293/0.0739$ ,  $GOF=1.045$ ; FePb<sub>4</sub>In<sub>8</sub>Se<sub>17</sub>,  $a=13.170(2)$  Å,  $b=4.0548(7)$  Å,  $c=28.293(4)$  Å,  $\beta=94.544(8)^\circ$ ,  $V=1506.1(4)$  Å<sup>3</sup>,  $R_1/wR_2=0.0388/0.1004$ ,  $GOF=1.031$ 。此類化合物的晶體結構從  $b$  軸垂直投影，可見 InSe<sub>6</sub> 八面體沿著  $a$  軸以共邊方式構成規則排列的長條狀  $\infty_2[\text{InSe}_2]^{-1}$  離子層， $\infty_2[\text{InSe}_2]^{-1}$  離子層之間再順著  $c$  軸透過共角方式與六配位混合佔據的金屬原子，(In/M)Se<sub>6</sub> (M=Mn 或 Fe) 相繫，及與八配位的 Pb 原子和四配位的 In 原子連接以構成完整的三維立體結構。兩種化合物的電子結構和電導係數都表現出是半導體的行為，不過電阻率(約  $10^4 \sim 10^5$  ohm cm) 與 seebeck 係數的  $V_1$  與  $V_2$  值(比一般半導體大約 2 倍) 都偏大，所以這類材料屬於大電阻的半導體，但是從 UV 反射光譜並無法測得 Band gap 大小。磁化率方面，MnPb<sub>4</sub>In<sub>8</sub>Se<sub>17</sub> 於溫度 2-300K 間屬於標準順磁性現象，並且 Mn 的  $d$  軌域電子為高自旋方式排列， $\text{Mn}^{2+}: t_{2g}^3 e_g^2$ ,  $S=5/2$ ; 至於 FePb<sub>4</sub>In<sub>8</sub>Se<sub>17</sub> 的磁化率則大過含的 Mn 系統有一到二個級數之多，而且在溫度 125K 時有相變化產生。

## 2.2 緒論

熱電材料能夠使熱能轉換成電能<sup>1-4</sup>，當作開發環保能源是非常有潛力的，而且可能在未來的能源供應上扮演重要角色，所以現今世界上有為數不少的研究團隊正致力於尋找具有高熱電優值( figures of merit,  $ZT = S^2T/\rho\kappa > 1$ )<sup>5</sup>的半導體材料。對於好的熱電材料研究方向上有幾個經驗方針可供遵循，就是系統中有重元素參與反應、原子有較高的配位數、材料的介電常數大、band gap 大概在  $10k_B T$  左右、大的晶胞常數以及擁有對稱性高的晶體結構等<sup>6,7</sup>。現在對熱電材料的合成研究大多集中在 skutterudites<sup>8</sup>、half-Heusler alloys<sup>10,11</sup>、金屬氧化物<sup>12,13</sup>、chalcogenides<sup>14-16</sup> 與籠狀化合物<sup>17,18</sup>等多種材料，被合成的樣式則有像是合金組成的，也有製成薄膜的，甚至是形成量子點或量子井( quantum dots 或 quantum well )<sup>19,20</sup>的奈米材料。如  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  合金<sup>21</sup>則是目前室溫下最好的熱電材料，此外因為 Bi-Sb-Te 系統普遍具有較高的電導係數，高 seebeck 係數與低熱傳導係數等優點，而且以薄膜合成方式可以增加材料應用性，所以  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ <sup>22</sup> 也有被製成薄膜加以探討研究了。

本文的研究方向主要在尋找新穎與擁有特殊物理性質的熱電 “ chalcogenide materials ”，參考近期發表的  $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ <sup>23</sup> 與  $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$ <sup>24</sup>，前者在高溫下擁有高熱電優質的材料( $Z \sim 2$ )，後者則有一維結構的磁性變化，所以合成實驗選用重金屬 Pb，以 In 替換 Sb，與 VIA 族元素(S、Se、Te)，而且因為天然礦物的組成方式有多變的結構與特殊物理性質，因此也選擇加入過渡元素 Mn 與 Fe，以期待有令人感興趣的結果發生。由 M-Pb-In-X( M=Mn, Fe; X=S, Se, Te )的研究系統發現，有兩種相同結構但不同元素組合的材料， $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  與  $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ ，此章節裡會介紹這兩種材料的晶體結構，還會利用 LMTO 能帶計算來探討材料的物理特性與過渡元素在系統中扮演的角色，另外也會討論 UV 反射光譜、電導係

數與 Thermopower 係數等熱電相關變數，以及因為過渡元素  $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$  產生的磁性效應。



## 2.3 實驗部分

### 2.3.1 反應試劑

本實驗所使用的藥品有粉末:錳(manganese),純度 99.60%,Alfa Aesar;鐵(iron),純度為 99.9+%,Alfa Aesar;鉛(lead),純度為 99.90%,Alfa Aesar;;硒(selenium),純度為 100.00%,Alfa Aesar;硫(sulfur),純度為 99.50%,Alfa Aesar;銻(tellurium),純度為 99.90%,Alfa Aesar;塊狀:銦(indium),純度為 99.90%,Alfa Aesar。所有相關的實驗藥品都保存在充滿氮氣的手套箱中,以避免氧化問題發生而破壞藥劑。

### 2.3.2 合成

所有藥品的配置都在無氧,無水而且充滿高純度氮氣的手套箱中進行。一開始的反應條件是參考文獻“ $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$ ”,以 M: Pb: In: Se = 1: 4: 6: 14(M=Mn, Fe)比例合成,不過得到的晶體經過結構分析後其化學比例卻是 1: 4: 8: 17。依照 M: Pb: In: Se=1: 4: 8: 17(M=Mn, Fe)的莫耳比例配製成重量約 0.5g 的元素態混合物並裝入石英管中(長 10 公分,內徑 9 公厘),隨後將裝好反應物的石英管抽氣至管中壓力約小於 2Pa 左右,用氫氧焰迅速密封(確保管中良好的真空狀態,避免有氧氣參與反應),最後將封好的石英管放入高溫爐(Thermolyne Furnace 1300, Iowa, USA)內加熱。反應過程在 24 小時內由室溫加熱到 750°C,並保持 750°C 下讓混合的反應物反應一天,然後由 750°C 以每小時約 10°C 的速率降溫至 500°C,最後再從 500°C 緩慢降到室溫即完成整個高溫燒結步驟。經過上述反應的石英管管底和管壁位置均可收集到外觀為方形柱狀的銀色晶體。另外對於 M: Pb: In: X = 1: 4: 8: 17(M=Mn, Fe; X=S, Te)的實驗系統則嘗試了不同的反應溫度,如 500°C、750°C 或 900°C 反應 24 小時,結果都沒有生成類似的柱狀晶體,反倒是一大塊熔融狀的產物,經過粉末 X-ray 繞射鑑定後,在 S 與 Te 的反

應系統裡得到的產物都是屬於已知結構，主要產物是 PbTe，PbS，(Fe, Mn)-In-(S, Te)與 Pb-In-(S, Te)二元或三元已知的混合物。

### 2.3.3 產物鑑定

#### a 粉末繞射分析

將反應好的石英管破壞真空狀態並且收集管中銀色柱狀晶體，把這些晶體磨成粉末，利用粉末繞射儀(Bruker AXS D8 Advance (Leipzig, Germany)，銅靶，K $\alpha$  輻射)進行粉末 X-ray 繞射實驗，繞射角度( $2\theta$ )從  $10^\circ$ 到  $60^\circ$ ，所得繞射圖譜(如圖 2-1)。利用 EVA 軟體處理數據，並以 Joint Committee on Powder Diffraction Standards(JCPDS)資料庫比對產物之間的繞射相對位置，圖中發現有許多無法判別的繞射峰，因此斷定此生成物可能是未被發現的新結構。

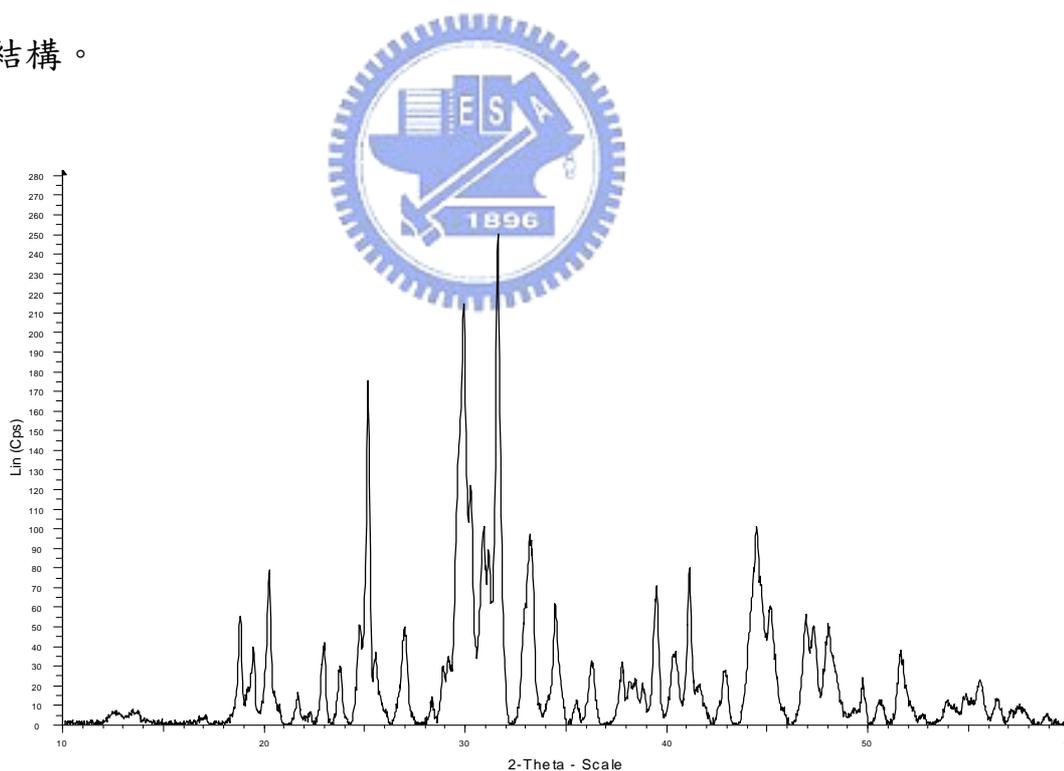


圖 2-1.  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  依實驗比例所得的 PXRD 圖譜。

## b 元素分析

從  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  與  $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  的目標產物裡，我們挑選較乾淨的晶體(圖 2-2)，利用掃描式電子顯微鏡(Hitachi SEM-S4700(Tokyo, Japan))和其配備的元素分析儀進行晶體的化學組成測定。實驗方法則選擇在晶體比較乾淨且無雜質的平滑表面上，分別做 3 個點與一次大面積的電子束激發照射，每一次電子束於點或面的照射時間平均約 45 秒左右，把晶體內層電子激發後得到的 K-edge 能量、原子序、吸收與螢光(ZAF)之間的資訊，和周期表原子已知的相關數據對照後，可以判斷出有 Mn 或 Fe、Pb、In 和 Se 元素在此晶體中，平均的比例是 Mn: Pb: In: Se=1.0: 3.7: 6.0: 22.0 與 Fe: Pb: In: Se=1.0 :5.2: 9.7: 33.9，但是實驗測得的元素比例顯然有多的 Se 存在。不過並非每一次的實驗都有發現過渡元素(Mn 或 Fe)存在，此特殊現象在之後的結構解析部分會深入討論。

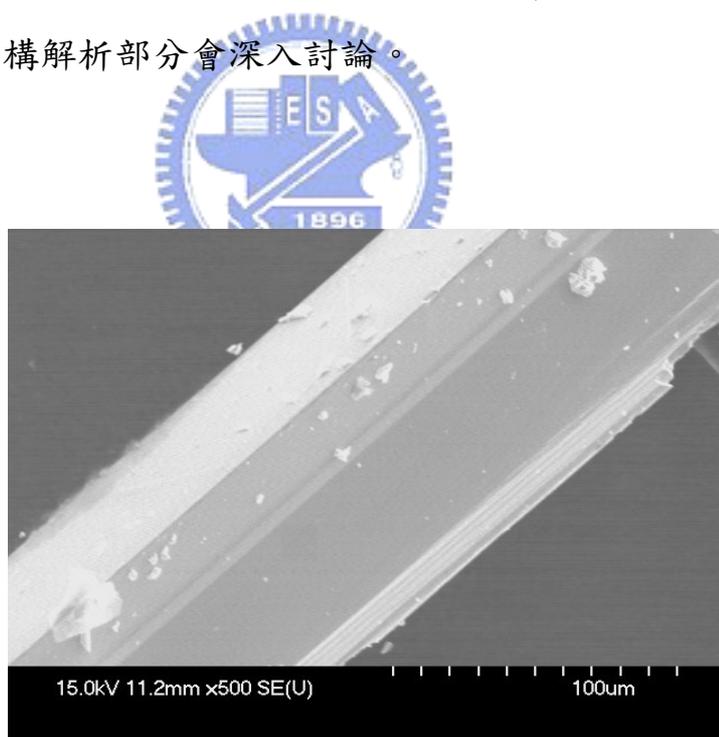


圖 2-2.進行元素分析所挑選的晶體， $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ 。可以測得此晶體組成有 Mn、Pb、In 和 Se 元素的存在。

### 2.3.4 晶體結構分析

將反應好的  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  目標產物置於顯微鏡底下，用注射針頭挑選銀色的方形柱狀晶體，長寬高分別為  $0.2 \times 0.2 \times 0.5 \text{mm}^3$ ，使用 AB 膠將晶體黏於玻璃纖維頂端，隨後利用單晶繞射儀 (CAD4 Enraf Nonius FR590) 在不同的  $\theta$ 、 $\psi$  與  $\omega$  方向隨機收集 25 個繞射點，利用 25 個繞射點數據概略決定出晶胞常數，待確定是具有未知晶胞常數的目標晶體後，再以另一台配備有 CCD 偵測儀和 Mo 靶、 $K\alpha$  輻射光源 ( $\lambda=0.71073$ ) 的單晶繞射儀 (Bruker SMART) 在室溫下對倒置空間中半個球體的繞射點拍照。繞射點的照相過程裡，是利用儀器配備的繞射裝置採取  $0.3^\circ/\text{frame}$  的掃描速率收集四組共 1315 張照片，且每一張照片對晶體拍照的時間都是 60 秒，直到角度達到  $2\theta=56.54^\circ$ ，由於此化合物在室溫下非常穩定，所以對晶體照相的過程中並沒有強度衰減的現象發生。完成繞射點拍照後，使用 SMART 程式篩選強度較強的繞射點 ( $I/\sigma=30$ ) 來決定出理想又準確的晶胞常數，隨後利用 SAINT 軟體<sup>25</sup> 以積分方式收集繞射數據，再用 SADABS 程式<sup>26</sup> 進行吸收校正。等上述步驟完成後，就可以 SHELX-97 軟體<sup>27</sup> 以直接法 (direct methods) 和最小平方法 (full-matrix least-squares refinements) 來進行結構解析。當所有的陽離子完成非均向 (anisotropic refinements) 與部份原子位置混合填佔的電子密度計算後，可以得到  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}/\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  的  $R_I$  值各為 0.0293/0.0388， $wR_2$  則是 0.0708/1.004。在結果與討論部分會列出晶體結構數據，表 2-1 是  $\text{MPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  (M=Mn, Fe) 化合物的晶體結構數據；表 2-2a、2-2b 是  $\text{MPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  (M=Mn, Fe) 化合物的原子位置與熱振動參數；表 2-3a、2-3b 為  $\text{MPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  (M=Mn, Fe) 化合物中各原子的非均向熱參數值；表 2-4a、2-4b 則列出  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  與  $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  的 M-Se 鍵長 (M=Mn、Fe、Pb、In)。

### 2.3.5 熱分析

使用型號為” Seiko SSC 5000 ”的熱重及差式 300 型儀器進行熱分析實驗。實驗樣品挑選由  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  化合物的銀色柱狀晶體構成的塊狀物進行熱解分析，設定的實驗條件為：以  $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$  坩鍋與實驗樣品在非密閉空間一起通氮氣進行升溫，升溫過程設定以每分鐘約  $5^\circ\text{C}$  的速率由  $350^\circ\text{C}$  加熱至  $920^\circ\text{C}$ ，通入的氮氣流速則維持在每分鐘 100 毫升，最後再以自然降溫模式從  $920^\circ\text{C}$  降溫直到室溫為止。升溫過程中每 0.5 秒讀取一次數據作成圖表以觀察樣品在  $350^\circ\text{C}$  到  $920^\circ\text{C}$  溫度區間可能發生的相變化。

### 2.3.6 能帶計算

利用 LMTO (tight-binding linear muffin tin orbitals)<sup>28, 29</sup> 能帶計算來了解  $\text{MPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  (M=Mn, Fe) 的電子結構，當 first Brillouin zone 中的 k-points 達 416 點後(選用  $10 \times 14 \times 10$  k-points 中獨特的 416 點)<sup>30</sup>，就可以分析這二種化合物的能階密度(density of state)，能帶結構(band structure)與 COHP (crystal orbital Hamilton population curves)<sup>31</sup>。

### 2.3.7 UV 反射光譜

實驗採用型號為“Hitachi/U-3010”，波長範圍在紫外光區到可見光區間 ( $190\text{nm} \sim 1000\text{nm}$ )，並配備有  $\psi 60$  積分球的光譜儀。將純化的樣品磨成粉末，並使用  $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$  當作全反射的參考物，測得的反射數據以 Kubelka-Munk function<sup>32</sup> 進行全反射與吸收度的轉換，

$$\frac{\alpha}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (1)$$

R 表示在特定波長下測得的反射率， $\alpha$  代表吸收係數，而 S 則是散射係數。代測樣品的顆粒均大於  $5\mu\text{m}$ ，所以散射係數等於特定常數值，與波長無關。不過盡量讓樣品的粒徑均勻分佈，以提高反射光譜量測的準確度。

### 2.3.8 電荷傳輸測量

在進行電荷傳輸( charge-transport )的測量前，先以壓片器與油壓機將粉末態的樣品加壓塑形成為  $5 \times 1 \times 1 \text{mm}^3$  大小的條狀物，再把塑形好的樣品裝入石英管中真空封管並且置於高溫爐加熱。將溫度加熱到  $650^\circ\text{C}$  進行維持 24 小時的退火燒結( annealing )，利用這個步驟使材料的原子重組來增加原子間緊密度，以及減少缺陷( grain boundary, surface conditions )。

#### (a) 電導係數

測量方式是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 )，利用四點探針技術<sup>33</sup>進行量測。先用銀膠( silver epoxy, H20E, Epoxy Technology )將四條銅線以等距的方式黏於樣品表面，並在樣品兩端的二條銅線通入固定的直流電，同時測量樣品中間兩條金屬接線的電壓差，如此便可以獲得電阻值(  $R=V/I$  )，再經由公式轉換就可以得到電導係數。不過此法會因為金屬接線黏於樣品上的位置不定，造成樣品被測量的面積不準，而且測量結果會受銅線與樣品因銀膠所產生的 voltage contact spacing<sup>33</sup> 影響，造成測到的電阻值約有 10% 的誤差。

#### (b) Thermopower 係數

在實驗進行前須先把樣品座上的參考電極清理乾淨，用三用電表測量樣品座的參考電極，其電阻值不可過大(約小於  $100\Omega$ )。隨後將純化與粹火後的塊材用銀膠黏於銅座上( sample holder )，黏好後把樣品座裝入樣品槽裡並且抽真空(壓力小於  $2 \text{ Pa}$ )，讓 Seebeck 測量儀( SB-100 MMR Technologies, inc )輸出電壓與熱源並且逐漸加於電阻器(其用意在於產生較穩定且小的溫度梯度)，測量的溫度範圍在  $300\text{-}500\text{K}$ 。最後得到的數據便是不同的溫度變化，會伴隨著不同的 Seebeck 係數(  $\mu\text{V/K}$  )輸出值。

### 2.3.9 磁化率

把粉末樣品裝填於膠體態的容器內使之形成一小藥丸狀，且測量的溫度條件設定在 2K-300K 間，外加磁場為 1000Gauss 情況下，利用超導量子干涉磁力儀(MPMS-7 SQUID)對待測樣品進行磁化率分析。



## 2.4 結果與討論

### 2.4.1 合成、純化與熱分析

一開始的反應條件是參考文獻“ $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$ ”，不過我們改變文獻中 Sb 與 S 二元素，以 In 和 Se 來進行替換反應，同時合成的比例亦是選擇在少量的過渡元素情況下。初始以 M: Pb: In: Se=1: 4: 6: 14 (M=Mn, Fe) 的比例混合於石英管中，將反應管子真空密封並在  $550^\circ\text{C}$  下反應 24 小時，所得的主產物為 Pb-In-Se 混合相(主要是  $\text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}$  與  $\text{PbSe}$ )，因為獲得的產物都是已知結構，於是將合成的最高溫度改從  $500^\circ\text{C}$  升高到  $750^\circ\text{C}$  反應，並在  $750^\circ\text{C}$  下保持恆溫讓反應物同樣加熱 24 小時，結果就可以獲得漂亮的銀色方形柱狀晶體與部分塊狀物。以此比例合成的產物用 X-Ray 繞射儀進行粉末繞射分析後，所得繞射圖譜經與資料庫比對後為某一未知相，而且透過晶體結構分析及與用 GSAS<sup>34</sup> 軟體畫出的理論粉末 X-Ray 繞射圖譜比較後，可以判斷出除了有新的未知結構形成外，還有另一主要的  $\text{PbSe}$  雜相與主產物混合存在。為了得到純度更佳的目標產物，於是根據結構分析所決定的化學式，以 M: Pb: In: Se =1: 4: 8: 17 (M=Mn, Fe) 的合成比例在相同條件下反應就能夠得到高純度的  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  與  $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  (圖 2-3、2-4 分別是  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  與  $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  的實驗粉末繞射圖與理論計算的繞射圖比對結果。\*鐵性材料雖然會吸收銅靶輻射，但是在  $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  的繞射圖裡並不明顯，因為與  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  相較下只是強度減弱，但是該有的未知繞射位置依然可以測得)。

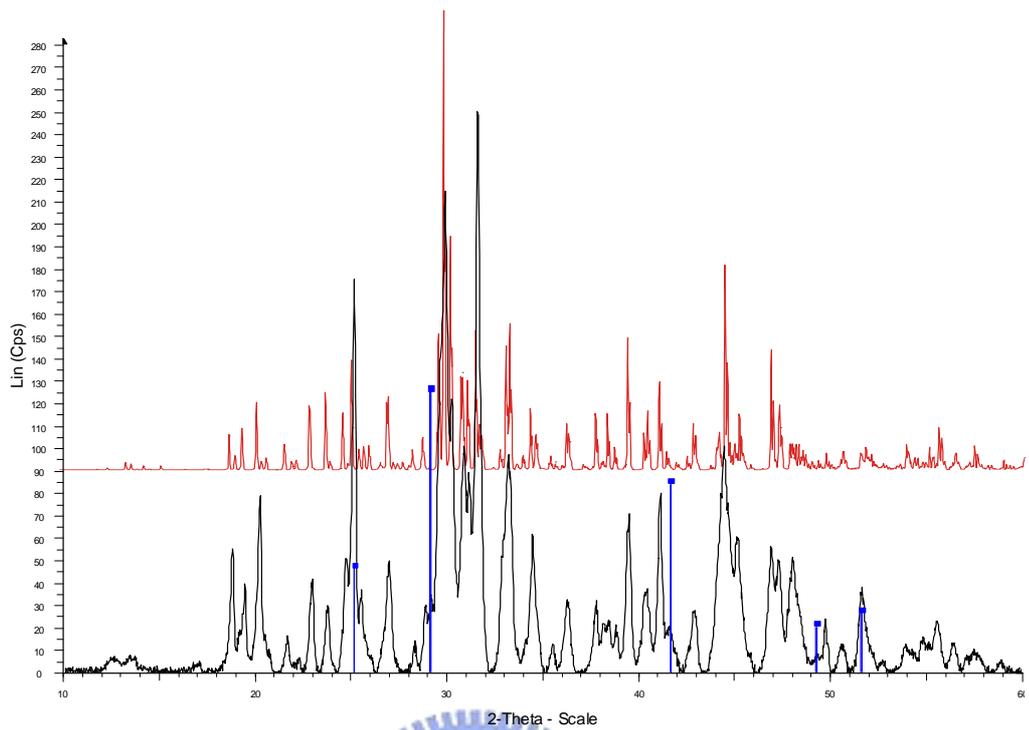


圖 2-3.  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  的粉末繞射圖；紅色代表理論計算圖，黑色則是實驗圖，藍色繞射位置代表主要雜相， $\text{PbSe}$ 。

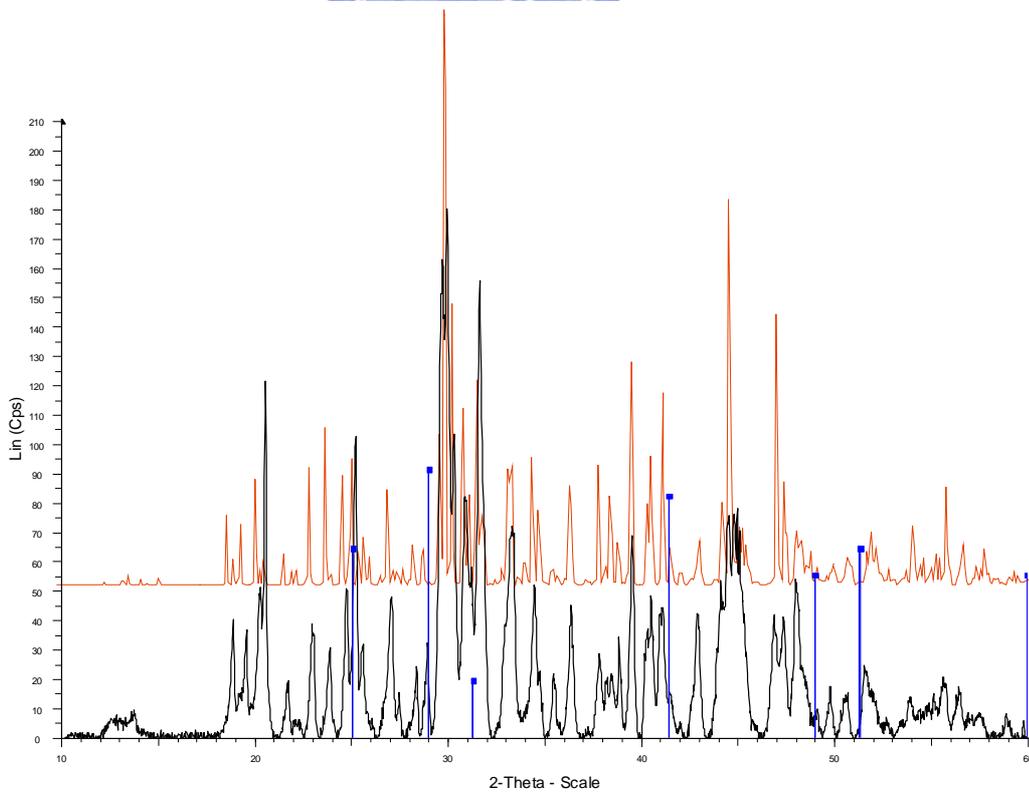


圖 2-4.  $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  的粉末繞射圖；紅色代表理論計算圖，黑色則是實驗圖，藍色繞射位置代表主要雜相， $\text{PbSe}$ 。

另一方面，我們進一步地探討微量過渡元素(Mn 或 Fe)在這系統中的角色，選擇配製 Pb: In: Se=4: 9: 17 與 Pb: In: Se=4: 8.67: 17(此二比例是根據晶體分析結果所作的假設)的元素混合物，並且在前述相同的條件下反應，觀察缺乏 Mn 或 Fe 的情況下是否亦能夠得到某三元系統(Pb-In-Se)與  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  擁有一樣的結構，但是比較圖 2-5 的粉末繞射圖，可以很明顯辨別這是兩種完全不同的結構，而且只以三種元素(Pb, In, Se)反應所得的產物都是 Pb-In-Se 的已知相(主產物是  $\text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}$ )。另外在 M: Pb: In: Se=1: 4: 8: 17 的反應管子裡並無發現 Mn 金屬(橘紅色顆粒)或是 Fe 金屬(乳白色粉末)殘留，所以確定 Mn 與 Fe 在此系統中是不可或缺的反應物，而且功用是把已知的 orthorhombic phase 的  $\text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}$  結構轉變成新結構的四元產物  $\text{MPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  (M=Mn, Fe)，monoclinic phase。

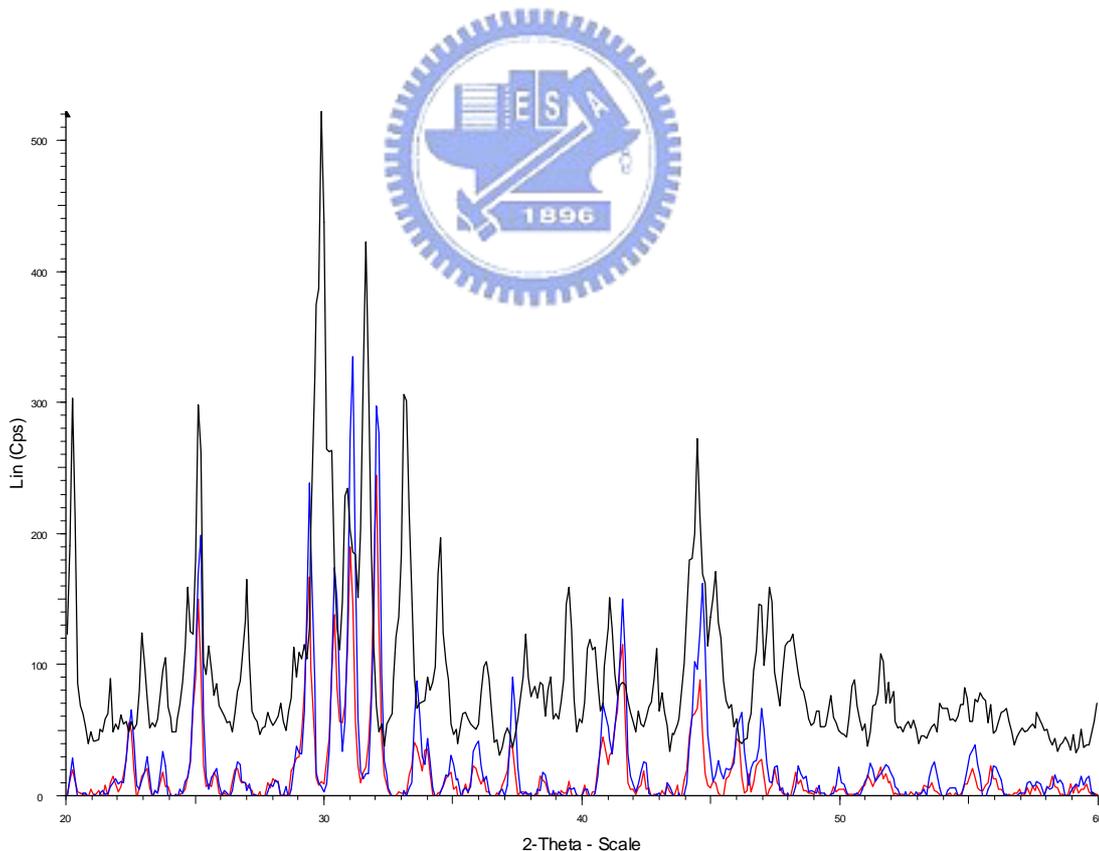


圖 2-5. X-Ray 繞射圖譜。紅色表示合成比例是  $\text{Pb}_4\text{In}_{8.67}\text{Se}_{17}$ ，藍色代表  $\text{Pb}_4\text{In}_9\text{Se}_{17}$ 、黑色則為  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ 。

圖 2-6 是  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  的熱分析圖。由 DTA 曲線可見  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  在  $695^\circ\text{C}$  及  $867^\circ\text{C}$  有熱分解與相變化發生，TGA 曲線則是在  $695^\circ\text{C} \sim 910^\circ\text{C}$  的溫度區段發生質量損失，所以  $695^\circ\text{C}$  是分解溫度。為了確定實驗樣品分解成何種產物，於是將  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  裝入真空密封的石英管並置於管狀爐加熱到  $910^\circ\text{C}$ ，石英管會因為溫差效應，造成  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  被分解，而且被分解的產物會聚集在管口、管子中間與管底部位，將這三個不同部位的分解物以 X-Ray 進行粉末繞射分析，在管子頂端是元素態的  $\text{Se}$  ( $T_b=685^\circ\text{C}$ ， $T_m=221^\circ\text{C}$ ) 與  $\text{In}_2\text{Se}_3$  ( $T_m=890^\circ\text{C}$ )，中間部位則是  $\text{PbSe}$  ( $T_m=1080^\circ\text{C}$ )，管底則有  $\text{In}_2\text{Se}_3$ 、 $\text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}$  ( $T_m=718^\circ\text{C}$ ) 與  $\text{MnIn}_2\text{Se}_4$  ( $T_m>1000^\circ\text{C}$ )。所以推測  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  合理的分解過程應該是先發生部分元素態  $\text{Se}$  與某未知化合物發生氣化損失，剩餘部份就分解成上述所列的化合物，所以在  $695^\circ\text{C} \sim 910^\circ\text{C}$  的溫度區段就只見  $\text{In}_2\text{Se}_3$  於  $867^\circ\text{C}$  的熔點變化。推測可能的分解路徑為：

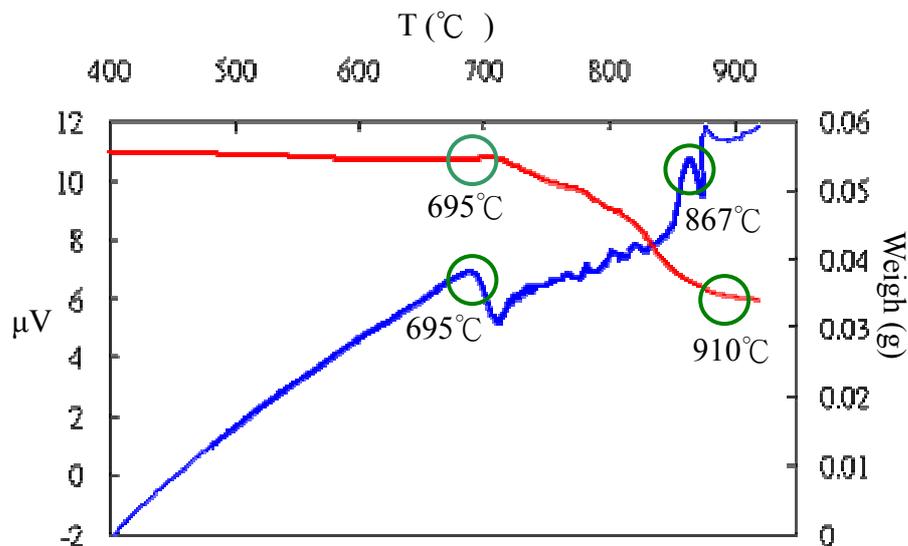
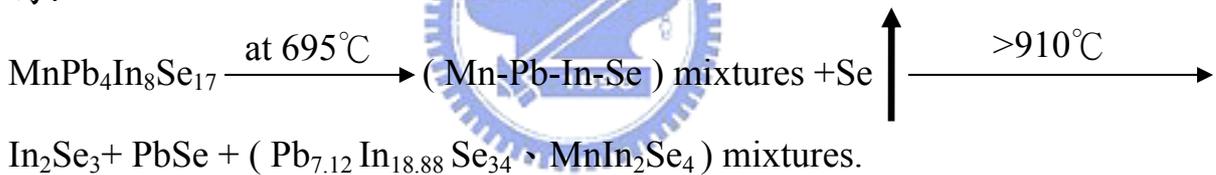


圖 2-6.  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  的 DTA (藍色) 與 TGA (紅色) 實驗曲線圖，加熱速率為每分鐘。在約  $695^\circ\text{C}$  與  $867^\circ\text{C}$  有相變化或熱分解發生， $695^\circ\text{C} \sim 910^\circ\text{C}$  之間則發生重量損失。

## 2.4.2 MnPb<sub>4</sub>In<sub>8</sub>Se<sub>17</sub> 晶體結構的分析過程

當所有的繞射點完成積分且利用 SADABS 軟體進行吸收校正後，晶體的  $R_{int}$  值便降至 0.0197，藉消光效應可以決定此化合物的空間群為  $P2_1/m$ 。使用 SHELXTL-97 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，當所有陽離子的電子密度進行適當調整後，可以初步得到符合價電平衡的化學式比例：Pb<sub>4</sub>In<sub>8.67</sub>Se<sub>17</sub>， $R_1 = 0.0367$ ， $wR_2 = 0.0739$ ，此 Pb<sub>4</sub>In<sub>8.67</sub>Se<sub>17</sub> 化學式也間接與部分 EDX 實驗測不到 Mn 元素的結果互相呼應，換句話說，即是晶體有二個空洞位置只被 In 部分填佔。由 X-Ray 繞射來分析二空洞位置 M12 與 M13 的結果來看，對於只放 In 元素時，此二位置的電子密度均顯示 In 原子僅佔 2/3，為了確定 M12 與 M13 除 In 原子可能做部分填佔外，是否還有其他可能的填佔方式，因此我們採用了兩種方法作驗證。首先以半經驗式的計算公式，“Brown & Altermatt form”： $v(R) = \exp[(R-d/0.37)]^{35}$ ，對 M12 與 M13 作價電分析 (bond-valence analysis)， $v$  表示價電荷； $d$  代表結構中的陰陽離子間距； $R$  則是特定常數，比較多種化合物的鍵長後所歸類出最合理的經驗值，各種元素的  $R$  值皆不同。根據上列式子，對於 M12 位置以 In 或 Mn 用完全填佔方式計算分析後獲得的價電荷值各為 2.655 與 1.770，關於 M13 的位置則是 2.580 與 1.720，計算值和正常情況下的 In<sup>+3</sup> 與 Mn<sup>+2</sup> 兩個價電荷值都有段差距，由此結果可以判斷 M12 與 M13 並非一定單獨被 In 或 Mn 完全填佔，反而較可能以 In 與 Mn 混合方式佔據的，另外根據元素分析與產物的 X-Ray 粉末繞射圖比對結果，此反應必有 Mn 元素參與作用，而且將已知的 orthorhombic phase 的 Pb<sub>7.12</sub>In<sub>18.88</sub>Se<sub>34</sub> 轉變成 monoclinic phase 的四元相，於是我們選擇讓 Mn 和 In 二元素在 M12 與 M13 原子位置進行混合填佔，精算後可得 Mn<sub>1.37</sub>Pb<sub>8</sub>In<sub>16.63</sub>Se<sub>34</sub>， $R_1 = 0.0264$ ， $wR_2 = 0.0672$ ，比 Pb<sub>4</sub>In<sub>8.67</sub>Se<sub>17</sub> 的  $R$  值更低，其中 Mn 佔 1/3，In 佔據 2/3，但

是所得的化學式並沒有合乎價電平衡，所以最後化學式的決定乃採用人工方法將 M12 與 M13 的等價位置值改成 0.25，強迫 Mn 與 In 原子在 M12 與 M13 二位置出現的機率都是 50%，最後再進行一次精算，就可得到  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ ， $R_1 = 0.0293$ ， $wR_2 = 0.0708$ ，剩餘的電子密度為  $\text{Max} = 2.473 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ ， $\text{Min} = -2.649 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ ，其中  $R$  值與  $\text{Mn}_{1.37}\text{Pb}_8\text{In}_{16.63}\text{Se}_{34}$  的  $R$  值差別很小無法區別，不過化學比例卻是較合理的價電平衡模式，因此我們認為化學式  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  是最正確的。由此分析過程也能夠說明若系統中有  $\text{Pb}_4\text{In}_{8.67}\text{Se}_{17}$  與  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  同時存在，而且假設兩者於產物中的含量是相等的话，那麼依 X-ray 所得的電子密度去計算該空洞 Mn 元素所佔的平均比例理論上應該是比較接近於 0 與 50% 的平均值或是介於二者間，而實際上 Mn 在空洞佔的比例約 1/3(介於 0 與 50%)，綜合 EDX 的結果，我們合理假設此反應可能同時生成結構相同的  $\text{Pb}_4\text{In}_{8.67}\text{Se}_{17}$  與  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ ，在晶體上構成一界面，也就是可能同時形成具有空洞與沒有空洞的結構，而空洞位置只有 In 部分佔據，沒有空洞的結構則被 Mn 與 In 同時混合佔據。至於  $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  的解析過程與  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  相同，但是原本 M13 的 In 佔有比例約 95%，Fe 只有 5%，可是為維持電荷平衡，還是強迫 In 與 Fe 各佔 50% 的比例，不過 M13 計算後的熱震動參數值會變得較小。

表 2-1. MnPb<sub>4</sub>In<sub>8</sub>Se<sub>17</sub> 與 FePb<sub>4</sub>In<sub>8</sub>Se<sub>17</sub> 化合物的晶體結構資料表。

Empirical formula	MnPb <sub>4</sub> In <sub>8</sub> Se <sub>17</sub>	FePb <sub>4</sub> In <sub>8</sub> Se <sub>17</sub>
Formula weight	3144.6	3145.49
Temperature	298(2)K	298(2)K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group, No.	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i> No.11	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i> No.11
Unit cell dimensions	<i>a</i> =13.207(2) Å <i>b</i> =4.0670(6) Å <i>c</i> =28.399(4) Å <i>β</i> =94.557(3)° <i>V</i> =1520.5(4) Å <sup>3</sup> <i>Z</i> =2	<i>a</i> =13.170(2) Å <i>b</i> =4.0548(7) Å <i>c</i> =28.293(4) Å <i>β</i> = 94.544(8)° <i>V</i> =1506.1(4) Å <sup>3</sup> <i>Z</i> =2
Density(calculated)	6.8938 g/cm <sup>3</sup>	6.936 g/cm <sup>3</sup>
F(000)	2246	2648
Crystal size	0.1×0.2×0.5mm <sup>3</sup>	0.1×0.2×0.5mm <sup>3</sup>
Crystal color	silver	silver
θ rang for data collection	1.44 to 28.27°.	0.72 to 28.36°.
index ranges	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 16, - 5 ≤ <i>k</i> ≤ 5, -37 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -5 ≤ <i>k</i> ≤ 5, -37 ≤ <i>l</i> ≤ 32
Reflections collected	9858	18025
Independent reflections	4102 [R(int) = 0.0194]	4302 [R(int) = 0.0418]
Data / restraints / parameters	4102/0/184	4302 / 0 / 182
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.045	1.031
Final R indices [I>2σ(I)]	<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> =0.0293/ 0.0708	<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> =0.0388/ 0.1004
Extinction coefficient	0.000208(18)	0.00048(4)
Largest diff. peak and hole	2.473 and -2.649 e.Å <sup>-3</sup>	5.837 and -3.401 e.Å <sup>-3</sup>
$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 2-2a.  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  化合物的原子位置與熱參數值

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ .

Sites	X	Y	Z	U(eq)	Occ
Pb(1)	0.0113(1)	1/4	0.3616(1)	29(1)	1
Pb(2)	0.9771(1)	1/4	0.1344(1)	33(1)	1
Pb(3)	0.3549(1)	1/4	0.3774(1)	31(1)	1
Pb(4)	0.6414(1)	1/4	0.1251(1)	33(1)	1
In(5)	0.1247(1)	1/4	0.0034(1)	16(1)	1
In(6)	0.8759(1)	1/4	0.4950(1)	16(1)	1
In(7)	0.3729(1)	1/4	0.5188(1)	21(1)	1
In(8)	0.6258(1)	1/4	0.9834(1)	20(1)	1
In(9)	0.1277(1)	1/4	0.7542(1)	18(1)	1
In(10)	0.4657(1)	1/4	0.7546(1)	18(1)	1
In(11)	0.7888(1)	1/4	0.7423(1)	19(1)	1
M(12)	0.6782(1)	1/4	0.3375(1)	13(1)	50% In
M(12)	0.6782(1)	1/4	0.3375(1)	13(1)	50% Mn
M(13)	0.3108(1)	1/4	0.1611(1)	10(1)	50%In
M(13)	0.3108(1)	1/4	0.1611(1)	10(1)	50% Mn
Se(14)	0.1762(1)	1/4	0.6683(1)	15(1)	1
Se(15)	0.8235(1)	1/4	0.6540(1)	15(1)	1
Se(16)	0.0023(1)	1/4	0.2503(1)	17(1)	1
Se(17)	0.2081(1)	1/4	0.4568(1)	14(1)	1
Se(18)	0.5450(1)	1/4	0.8400(1)	17(1)	1
Se(19)	0.8354(1)	1/4	0.8311(1)	16(1)	1
Se(20)	0.6631(1)	1/4	0.2402(1)	16(1)	1
Se(21)	0.7942(1)	1/4	0.0458(1)	13(1)	1
Se(22)	0.9573(1)	1/4	0.9440(2)	13(1)	1
Se(23)	0.0402(1)	1/4	0.5561(1)	13(1)	1
Se(24)	0.7035(1)	1/4	0.4323(1)	15(1)	1
Se(25)	0.2961(1)	1/4	0.0654(1)	14(1)	1
Se(26)	0.1847(1)	1/4	0.8433(1)	15(1)	1
Se(27)	0.4342(1)	1/4	0.9520(1)	14(1)	1
Se(28)	0.3419(1)	1/4	0.2587(1)	17(1)	1
Se(29)	0.5649(1)	1/4	0.5481(1)	14(1)	1
Se(30)	0.4667(1)	1/4	0.6636(1)	16(1)	1

表 2-2b. FePb<sub>4</sub>In<sub>8</sub>Se<sub>17</sub> 化合物的原子位置與熱參數值

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for FePb<sub>4</sub>In<sub>8</sub>Se<sub>17</sub>.

Sites	X	Y	Z	U(eq)	Occ
Pb(1)	0.0264(1)	1/4	0.3665(1)	31(1)	1
Pb(2)	0.9882(1)	1/4	0.1387(1)	27(1)	1
Pb(3)	0.3578(1)	1/4	0.3787(1)	35(1)	1
Pb(4)	0.6451(1)	1/4	0.1212(1)	30(1)	1
In(5)	0.1237(1)	1/4	0.0055(1)	13(1)	1
In(6)	0.8757(1)	1/4	0.4964(1)	13(1)	1
In(7)	0.3748(1)	1/4	0.5165(1)	19(1)	1
In(8)	0.6272(1)	1/4	0.9799(1)	20(1)	1
In(9)	0.2114(1)	1/4	0.7503(1)	17(1)	1
In(10)	0.5336(1)	1/4	0.7552(1)	17(1)	1
In(11)	0.8731(1)	1/4	0.7459(1)	16(1)	1
M(12)	0.6902(1)	1/4	0.3391(1)	3(1)	50% In
M(12)	0.6902(1)	1/4	0.3391(1)	3(1)	50% Fe
M(13)	0.3221(1)	1/4	0.1631(1)	8(1)	50% In
M(13)	0.3221(1)	1/4	0.1631(1)	8(1)	50% Fe
Se(14)	0.1651(1)	1/4	0.6692(1)	14(1)	1
Se(15)	0.8151(1)	1/4	0.6569(1)	12(1)	1
Se(16)	0.9970(1)	1/4	0.2494(1)	15(1)	1
Se(17)	0.7038(1)	1/4	0.4348(1)	13(1)	1
Se(18)	0.5344(1)	1/4	0.8364(1)	13(1)	1
Se(19)	0.8220(1)	1/4	0.8315(1)	13(1)	1
Se(20)	0.6579(1)	1/4	0.2412(1)	14(1)	1
Se(21)	0.7906(1)	1/4	0.9578(1)	11(1)	1
Se(22)	0.9606(1)	1/4	0.9438(1)	10(1)	1
Se(23)	0.2052(1)	1/4	0.4542(1)	11(1)	1
Se(24)	0.0427(1)	1/4	0.5559(1)	10(1)	1
Se(25)	0.2961(1)	1/4	0.0687(1)	13(1)	1
Se(26)	0.1762(1)	1/4	0.8465(1)	12(1)	1
Se(27)	0.4352(1)	1/4	0.9522(1)	11(1)	1
Se(28)	0.3337(1)	1/4	0.2597(1)	14(1)	1
Se(29)	0.5660(1)	1/4	0.5478(1)	12(1)	1
Se(30)	0.4534(1)	1/4	0.6598(1)	15(1)	1

表 2-3a. MnPb<sub>4</sub>In<sub>8</sub>Se<sub>17</sub> 中各原子的非均向熱參數值。

	$u^{11} \cdot 10^3$	$u^{22} \cdot 10^3$	$u^{33} \cdot 10^3$	$u^{23} \cdot 10^3$	$u^{13} \cdot 10^3$	$u^{12} \cdot 10^3$
Pb(1)	35(1)	23(1)	29(1)	0	7(1)	0
Pb(2)	41(1)	24(1)	36(1)	0	16(1)	0
Pb(3)	41(1)	24(1)	28(1)	0	-1(1)	0
Pb(4)	45(1)	24(1)	29(1)	0	3(1)	0
In(5)	13(1)	14(1)	19(1)	0	2(1)	0
In(6)	13(1)	14(1)	20(1)	0	1(1)	0
In(7)	12(1)	22(1)	29(1)	0	-2(1)	0
In(8)	14(1)	20(1)	25(1)	0	-2(1)	0
In(9)	26(1)	17(1)	12(1)	0	3(1)	0
In(10)	25(1)	18(1)	11(1)	0	-2(1)	0
In(11)	28(1)	18(1)	31(1)	0	3(1)	0
M(12)	15(1)	13(1)	9(1)	0	0(1)	0
M(13)	13(1)	11(1)	7(1)	0	1(1)	1
Se(14)	17(1)	17(1)	12(1)	0	1(1)	0
Se(15)	17(1)	14(1)	13(1)	0	2(1)	0
Se(16)	18(1)	16(1)	18(1)	0	2(1)	0
Se(17)	14(1)	13(1)	14(1)	0	5(1)	0
Se(18)	18(1)	19(1)	12(1)	0	1(1)	0
Se(19)	16(1)	18(1)	14(1)	0	-1(1)	0
Se(20)	17(1)	15(1)	16(1)	0	2(1)	0
Se(21)	13(1)	13(1)	14(1)	0	4(1)	0
Se(22)	14(1)	13(1)	12(1)	0	2(1)	0
Se(23)	14(1)	13(1)	12(1)	0	2(1)	0
Se(24)	14(1)	18(1)	13(1)	0	0(1)	0
Se(25)	13(1)	15(1)	14(1)	0	0(1)	0
Se(26)	17(1)	14(1)	13(1)	0	0(1)	0
Se(27)	12(1)	16(1)	14(1)	0	1(1)	0
Se(28)	17(1)	15(1)	18(1)	0	2(1)	0
Se(29)	12(1)	16(1)	14(1)	0	1(1)	0
Se(30)	17(1)	17(1)	13(1)	0	3(1)	0

(The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2p^2 [ h^2 a^2 U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$ )

表 2-3b. FePb<sub>4</sub>In<sub>8</sub>Se<sub>17</sub> 中各原子的非均向熱參數值。

	$u^{11} \cdot 10^3$	$u^{22} \cdot 10^3$	$u^{33} \cdot 10^3$	$u^{23} \cdot 10^3$	$u^{13} \cdot 10^3$	$u^{12} \cdot 10^3$
Pb(1)	40(1)	19(1)	36(1)	0	15(1)	0
Pb(2)	34(1)	18(1)	29(1)	0	5(1)	0
Pb(3)	45(1)	24(1)	35(1)	0	2(1)	0
Pb(4)	40(1)	19(1)	29(1)	0	-3(1)	0
In(5)	10(1)	9(1)	19(1)	0	0(1)	0
In(6)	9(1)	9(1)	20(1)	0	0(1)	0
In(7)	11(1)	17(1)	28(1)	0	-4(1)	0
In(8)	10(1)	19(1)	31(1)	0	-5(1)	0
In(9)	24(1)	13(1)	13(1)	0	2(1)	0
In(10)	22(1)	13(1)	14(1)	0	-3(1)	0
In(11)	25(1)	12(1)	12(1)	0	1(1)	0
In(12)	4(1)	2(1)	2(1)	0	0(1)	0
Fe(12)	4(1)	2(1)	2(1)	0	0(1)	0
In(13)	10(1)	6(1)	8(1)	0	-2(1)	0
Fe(13)	10(1)	6(1)	8(1)	0	-2(1)	0
Se(14)	14(1)	14(1)	14(1)	0	-4(1)	0
Se(15)	13(1)	9(1)	14(1)	0	0(1)	0
Se(16)	16(1)	11(1)	19(1)	0	0(1)	0
Se(17)	10(1)	11(1)	17(1)	0	-2(1)	0
Se(18)	14(1)	13(1)	12(1)	0	1(1)	0
Se(19)	13(1)	12(1)	12(1)	0	-1(1)	0
Se(20)	13(1)	10(1)	20(1)	0	1(1)	0
Se(21)	11(1)	7(1)	14(1)	0	3(1)	0
Se(22)	11(1)	8(1)	12(1)	0	0(1)	0
Se(23)	9(1)	8(1)	14(1)	0	2(1)	0
Se(24)	11(1)	8(1)	12(1)	0	0(1)	0
Se(25)	11(1)	12(1)	15(1)	0	-2(1)	0
Se(26)	14(1)	10(1)	14(1)	0	1(1)	0
Se(27)	7(1)	10(1)	14(1)	0	-1(1)	0
Se(28)	14(1)	10(1)	17(1)	0	1(1)	0
Se(29)	9(1)	10(1)	15(1)	0	-1(1)	0
Se(30)	18(1)	16(1)	11(1)	0	-1(1)	0

(The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2p^2 [ h^2 a^2 U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$ )

表 2-4a. 選擇  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  化合物中各陰陽離子在  $3.3\text{\AA}$  以下的鍵長( $\text{\AA}$ )  
(包括部分鍵結)

Pb(1)-Se(15)×2	3.0410(9)	In(7)-Se(24) ×2	2.7030(9)
Pb(1)-Se(16)	3.1536(13)	In(7)-Se(29) ×2	2.9439(10)
Pb(1)-Se(23) ×2	3.2113(9)	In(8)-Se(27)	2.6147(13)
Pb(1)-Se(14) ×2	3.2640(10)	In(8)-Se(25) ×2	2.7102(9)
Pb(2)-Se(26) ×2	3.0523(9)	In(8)-Se(21)	2.7324(13)
Pb(2)-Se(22) ×2	3.1868(9)	In(8)-Se(27) ×2	2.8918(10)
Pb(3)-Se(29) ×2	3.0626(9)	In(9)-Se(14)	2.5706(14)
Pb(3)-Se(17)	3.0885(12)	In(9)-Se(26)	2.5821(14)
Pb(3)-Se(15) ×2	3.1852(10)	In(9)-Se(16) ×2	2.6577(9)
Pb(4)-Se(27) ×2	3.0957(9)	In(10)-Se(18)	2.5650(14)
Pb(4)-Se(21)	3.1427(12)	In(10)-Se(30)	2.5850(14)
Pb(4)-Se(26) ×2	3.1448(10)	In(10)-Se(20) ×2	2.6626(9)
Pb(4)-Se(20)	3.2584(13)	In(11)-Se(15)	2.5553(14)
In(5)-Se(22)	2.6715(13)	In(11)-Se(19)	2.5770(14)
In(5)-Se(21) ×2	2.7341(9)	In(11)-Se(28) ×2	2.6678(9)
In(5)-Se(25)	2.7549(13)	M(12)-Se(24)	2.6869(15)
In(5)-Se(22) ×2	2.7905(9)	M(12)-Se(20)	2.7534(15)
In(6)-Se(23)	2.6687(13)	M(12)-Se(30) ×2	2.7909(10)
In(6)-Se(17) ×2	2.7352(9)	M(12)-Se(14) ×2	2.8121(11)
In(6)-Se(24)	2.7767(13)	M(13)-Se(25)	2.7094(15)
In(6)-Se(23) ×2	2.7796(9)	M(13)-Se(28)	2.7704(15)
In(7)-Se(29)	2.6056(13)	M(13)-Se(18) ×2	2.7879(10)
In(7)-Se(17)	2.6892(14)	M(13)-Se(19)×2	2.8255(10)

表 2-4b. 選擇  $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  化合物中各陰陽離子在  $3.3\text{\AA}$  以下的鍵長( $\text{\AA}$ )  
(包括部分鍵結)

Pb(1)-Se(15)×2	3.0210(11)	In(8)-Se(27)	2.5882(16)
Pb(1)-Se(24) ×2	3.1733(11)	In(8)-Se(25) ×2	2.6911(12)
Pb(2)-Se(16)	3.1245(15)	In(8)-Se(21)	2.6712(17)
Pb(2)-Se(22) ×2	3.2030(11)	In(8)-Se(27) ×2	2.9535(13)
Pb(2)-Se(26) ×2	3.0192(12)	In(9)-Se(14)	2.5730(17)
Pb(3)-Se(15) ×2	3.1333(12)	In(9)-Se(26)	2.5470(17)
Pb(3)-Se(23)	3.1102(15)	In(9)-Se(20) ×2	2.6605(11)
Pb(3)-Se(29) ×2	3.0731(11)	In(10)-Se(18)	2.5801(16)
Pb(4)-Se(21)	3.0579(15)	In(10)-Se(30)	2.5581(16)
Pb(4)-Se(26) ×2	3.1849(12)	In(10)-Se(28) ×2	2.6537(11)
Pb(4)-Se(27) ×2	3.0324(11)	In(11)-Se(15)	2.5721(17)
In(5)-Se(22)	2.6593(16)	In(11)-Se(19)	2.5649(16)
In(5)-Se(22) ×2	2.7657(11)	In(11)-Se(16) ×2	2.6495(11)
In(5)-Se(21) ×2	2.7293(11)	M(12)-Se(17)	2.6985(17)
In(5)-Se(25)	2.7767(16)	M(12)-Se(20)	2.7683(17)
In(6)-Se(23)	2.6677(17)	M(12)-Se(30) ×2	2.7741(12)
In(6)-Se(17)	2.7471(16)	M(12)-Se(14) ×2	2.8052(12)
In(6)-Se(24) ×2	2.7769(11)	M(13)-Se(25)	2.6661(17)
In(6)-Se(23) ×2	2.7259(11)	M(13)-Se(28)	2.7245(18)
In(7)-Se(29)	2.6019(16)	M(13)-Se(18) ×2	2.7707(12)
In(7)-Se(29) ×2	2.8729(12)	M(13)-Se(19)×2	2.7899(12)
In(7)-Se(17) ×2	2.7043(12)		
In(7)-Se(23)	2.7338(16)		

### 2.4.3 晶體結構描述

因為  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  與  $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  有相同的晶體結構，因此將討論重點放在  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  上。圖 2-7a 是合理鍵結的  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  晶體結構圖，此結構並沒有金屬-金屬鍵與 Se-Se 鍵結，所以 Mn、Pb、In 與 Se 的氧化態分別是 2+、2+、3+ 和 2-。沿著  $b$  軸垂直投影，可見此晶體結構包含了兩種不同類層狀的單元構造。第一種是由  $\text{InSe}_6$  八面體堆疊形成些許變形的  $\text{CdI}_2$ -type 或是  $\text{NaCl}(111)$ -type 結構(見圖 2-7 的區塊 A)，當中的每一個 In 原子均處在六配位的環境(Octahedral site)，而且 In-Se 的平均鍵長等於  $2.75(8)\text{\AA}$ <sup>36</sup>。區塊 A 中的 In5-Se 與 In6-Se 鍵長分佈由  $2.67\text{\AA}$  到  $2.79\text{\AA}$ ，In7-Se 與 In8-Se 的鍵長分佈則從  $2.61\text{\AA}$  到  $2.94\text{\AA}$ ，比較後可知，後者 In7-Se 與 In8-Se 的鍵長變化大過前者 In5-Se 與 In6-Se，所以 In7 與 In8 原子相對於 In5 與 In6 來說，是處在扭曲度較大的八面體中心上(圖 2-8a)。

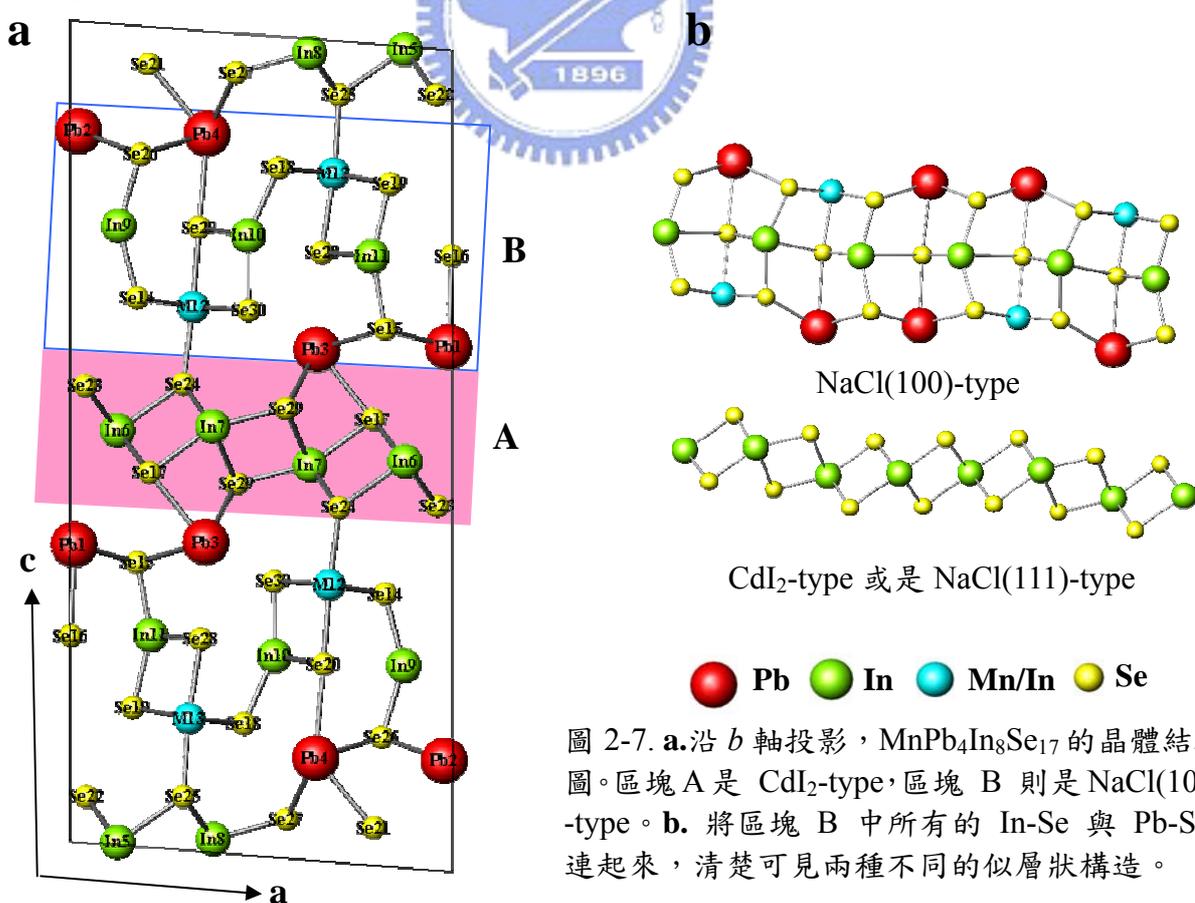


圖 2-7. a.沿  $b$  軸投影， $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  的晶體結構圖。區塊 A 是  $\text{CdI}_2$ -type，區塊 B 則是  $\text{NaCl}(100)$ -type。b. 將區塊 B 中所有的 In-Se 與 Pb-Se 連起來，清楚可見兩種不同的似層狀構造。

另一單元結構則屬於 NaCl(100)-Type，見圖 2-7、區塊 B。相較於完美的 NaCl 結構，區塊 B 是屬於扭曲變形極大的 NaCl-type 排列。根據已發表的文獻可知，PbSe 中六配位的 Pb 其 Pb-Se 平均鍵長為  $3.06\text{\AA}^{37a}$ ，八配位環境的 Pb 其 Pb-Se 鍵長甚至更可從  $2.95\text{\AA}$  長達  $3.50\text{\AA}^{37b}$ ，對照位於區塊 B 的頂端與底部所有的 Pb 原子，則全屬於八配位環境，並且形成 bi-capped trigonal prism，鍵長分佈從  $3.04\text{\AA}$  到  $3.26\text{\AA}$ ，平均為  $3.14(9)\text{\AA}$ 。不過根據  $\text{Pb}^{2+}$  加上  $\text{Se}^{2-}$  的凡得瓦半徑<sup>38</sup>總合判斷鍵結與否，此結構中所有八配位的 Pb 原子並非都與周圍八個 Se 原子有合理的強共價鍵結，其中包括可能有部分鍵結與未鍵結的情形存在(見圖 2-8b)。在 Pb/Sb 的 chalcogenides 中，Pb 八面體扭曲的分佈範圍很廣，這是由於  $6s^2$  的 Inert pair effect<sup>39</sup> 影響造成的，而且 Pb 原子可能會因 Inert pair effect 在結構上是具有立體化學活性的(stereochemically active)，進而控制 Pb 配位環境與形成令人感興趣的電子結構排列。雖然  $\text{Pb}^{2+}$  的  $6s^2$  電子都有所謂的 lone pair effect，但是觀察 Pb-Se 最短與最長的鍵長差異，發現區塊 B 四個不同的 Pb 原子，只有 Pb1 的  $6s^2$  的 lone-pair electron 效應稍大，因為 Pb1-Se17 鍵距約為  $3.60\text{\AA}$ ，明顯大於 Pb-Se 的平均鍵長( $3.14(9)\text{\AA}$ )。至於區塊 B 上下兩端的 In/Mn 混合佔據的金屬位置則屬於六配位模式，位在較完美的八面體中心，M12 與 M13(M:原子位置)是 Mn/In 混合填佔的位置，與周圍環繞的六個 Se 原子都有鍵結，鍵長分佈由  $2.69\text{\AA}$  到  $2.83\text{\AA}^{40}$ 。此外 M12-Se 與 M13-Se 的鍵長變化沒有某些過渡元素化合物，其過渡元素的周圍環境會因為周遭穩固結構的限制而造成類似 Jahn-Teller effect 的結構變形(二鍵較短，其餘四鍵相對較長)，如  $\text{CdBi}_2\text{S}_4^{41}$ ， $\text{FeSb}_4\text{S}_4^{42}$  等。區塊 B 中間位置的 In9、In10 與 In11 則被六個 Se 原子包圍，可是真正有鍵結的只有四個 Se 原子，所以偏向四配位模式，鍵長分佈從  $2.56\text{\AA}$  到  $2.67\text{\AA}^{43}$ ，平均為  $2.62(4)\text{\AA}$ ，見圖 2-8b。

從 [010] 方向綜觀整個  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  晶體構造(圖 2-7a)，區塊 A 與區塊 B 二階梯層狀的單元結構是平行於  $b$  軸，且沿著  $c$  軸交錯排列形成無限延伸的堆疊，兩者之間還透過 Pb、In 與 In/Mn 混合佔據的金屬原子相連，形成類似層狀結構的排列。此外區塊 B 的 In 原子扭曲的方向也非完全一致，從圖 2-7a 可知其扭曲方向是一排向右，另一排則向左，彼此以交叉方式變化。在許多發表的固態化合物裡，也可以發現有上述二基礎單元結構的存在<sup>44, 45</sup>。

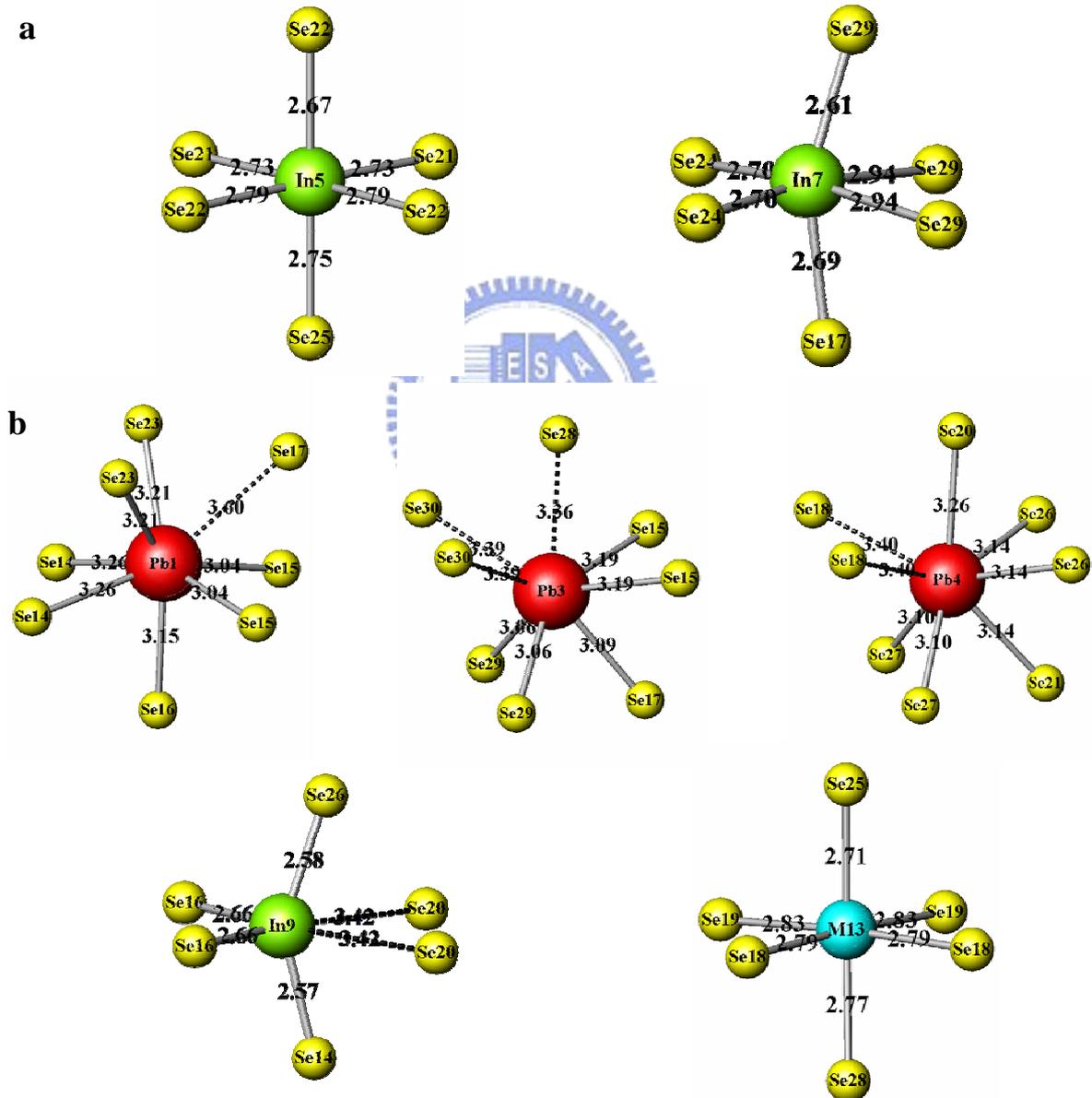


圖 2-8. 舉例說明  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  的  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{In}^{3+}$  與  $\text{Mn}^{2+}$  配位環境。a.  $\text{CdI}_2$ -type 中的 In5 與 In7; b. NaCl-type 中的 Pb1, Pb3, Pb4, In9 與 M13。\*虛線代表未鍵結。

根據 Pb-In-Se 系統已發表的相關固態化合物，可以找到  $\text{Pb}_2\text{In}_6\text{Se}_{11}$ <sup>46</sup> (40% PbSe + 60%  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ) 與  $\text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}$ <sup>47</sup>，前者與本文所探討的  $\text{MPb}_4\text{In}_{8.5}\text{Se}_{17}$  (M=Mn, Fe) 擁有相似的晶胞常數，但是  $\text{Pb}_2\text{In}_6\text{Se}_{11}$  並非正確的化學比例，而是以合成實驗比例決定的，另外其空間群無法確定而且也沒有發表晶體結構。從合成反應來看， $\text{Pb}_2\text{In}_6\text{Se}_{11}$  是在高溫的才穩定的結構 (因為是在 700°C 左右反應，接著急速冷卻到 300°C 進行退火才獲得的產物)，但是藉由與第四個元素 Mn 或 Fe 參與反應後，便可以使原本非穩定的三元  $\text{Pb}_2\text{In}_6\text{Se}_{11}$ ，monoclinic phase，變成以自然降溫方式就能夠穩定存在的另一個四元系統的組合。不過  $\text{Pb}_2\text{In}_6\text{Se}_{11}$  應該與本文所發表的結構相同，另外根據前述晶體解析的結果，推論此三元系統的化學式應以  $\text{Pb}_4\text{In}_{8.67}\text{Se}_{17}$  較為正確。 $\text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}$  的晶系則屬於 orthorhombic，空間群是 *Pbam*，與  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  擁有相同原子數的化學式，若不論鍵長大小將  $\text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}$  與  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  中所有的 In 與 Se 原子相連，以  $\text{InSe}_6$  polyhedra 的形式來比較結構(見圖 2-9)，那麼對於  $\text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}$  來說，沿著 [001] 方向，其每一個  $\text{InSe}_6$  八面體彼此以共邊方式 (edge-sharing) 相接形成一扭曲的長鏈，並且兩長鏈之間靠末端的  $\text{InSe}_6$  八面體用共角方式 (corner-sharing) 相連，這些長鏈還平行於 z 軸形成皺摺層堆疊，而且透過二種不同混合填佔方式的 In/Pb (填佔方式為兩個 Pb: 80%，In: 20% 與一個 Pb: 18%，In: 82%) 原子將皺摺層連接起來。

$\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  就不同於  $\text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}$  了。從  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  的 [010] 方向觀察兩者結構上的差異，其  $\text{InSe}_6$  八面體沿著 a 軸形成規則並且沒有彎曲變化的長鏈，而且兩長鏈間還與全填滿的 Pb 與各佔 50% 比例的 (In/Mn) 原子相接順著 c 軸構形成無限延伸。

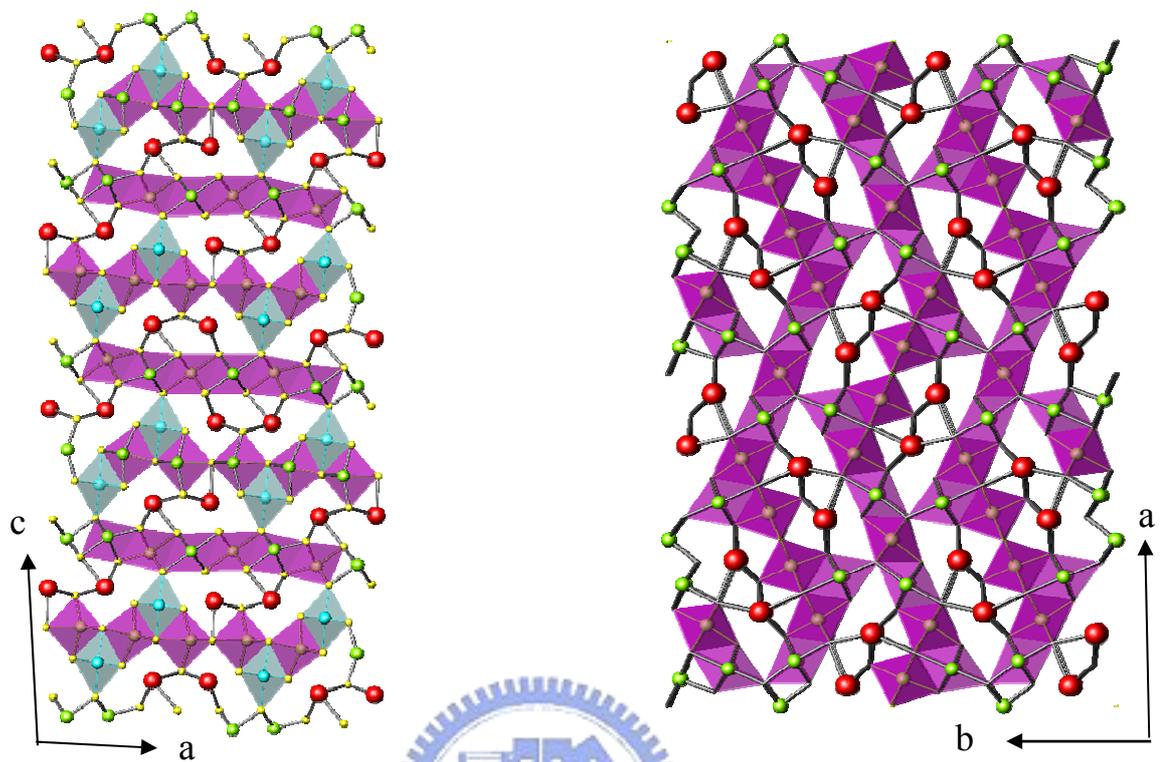


圖 2-9.以  $\text{InSe}_6$  polyhedra 方式比較  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ (左圖)與  $\text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}$ (右圖)二結構差異。

#### 2.4.4 電子結構分析

藉能帶計算可以幫助了解固態化合物的電子分布，原子的鍵結強弱與電子傳輸情形等，進而推論出材料可能的物理性質。本文所使用的計算方法為 LMTO (the tight-binding linear muffin tin orbitals)<sup>28,29</sup> 能帶計算方式，對  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  與  $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  兩種化合物進行運算後，可以得到能階密度 (Density of State)，能帶結構分佈 (Band Structure) 與 COHP (Crystal Orbital Hamilton Population)<sup>31</sup> 三種圖形分布，這三種圖形分別表現被計算材料的電子結構與原子間作用力情形。

因為 LMTO 計算方式要求輸入百分之百填佔的原子座標，如果遇上一個或多個具有混合填佔或是部份填佔方式的原子位置，就必須先建立合理的模型才能使用 LMTO 運算方法，例如降低結構的對稱性，或者擴大晶胞

體積等等。在計算  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  與  $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  時，就會遇上七個 In 與二個 In 是完全或部分佔據的陽離子位置，其中的原子位置 M12 與 M13 屬於 In 與 Mn 各以 50% 混合填佔，因此我們建立的合理模型是讓 M12 位置完全以 In 佔據，M13 則被 Mn 百分百填佔，只針對其中一種情形來進行模擬討論。如此一來輸入原子座標時所遇到的混合佔據的問題便迎刃而解，而且依然可以維持原本價電平衡的化學式。此法最終的計算結果與 M12:100% Mn，M13:100% In 的運算結果相差不大(DOS 與 Band Structure 圖形都很類似)，雖然這二種條件設定並非完全符合真實系統，但是相信真實系統的運算結果亦會介於上述二種假設間，並不會有極端的結果發生。

當計算的 first Brillouin zone 的 k-points 值<sup>30</sup>達到 416 點後( k 值越大分析越準確，至少大於 200 點 )，分別探討其總能量、DOS、Band Structure 與 COHP 圖形的分佈意義。首先從能量方面探討 Mn 為什麼只選擇 M12 與 M13 二特定位置與 In 做混合佔據。因為在結構分析中發現有九個 In 填佔的原子位置(In5-In11, M12, M13)，其中編號 M12 與 M13 位置是 In 跟 Mn 混合填佔的情形，所以挑選上述九個原子中與 M12 和 M13 具有相同六配位環境的 In 位置，分別是 M5、M6、M7、M8、M12 和 M13(In9-In11 是四配位環境)，讓 Mn 以百分之百填佔方式填入，然後各進行一次總能量計算，圖 2-10 便是 Mn 選擇六配位的陽離子原子作填佔時，每原子平均貢獻的相對能量(eV/atom)對六配位的陽離子原子(site nth)作圖。能量分佈趨勢顯示當 Mn 填在 M12 與 M13 位置上，得到的每一個原子的平均能量值是  $|-156792.019(1)|$  與  $|-156792.016(1)|$  eV，和其他四個六配位的能量至少相差  $|-0.77|$  eV，所以從圖 10 就明顯看出 M12 與 M13 的位能落在最低點，與 M5、M6、M7 與 M8 相較下，Mn 在結構中選擇 M12 與 M13 位置填佔更可以讓整體的系統能量更趨於穩定。

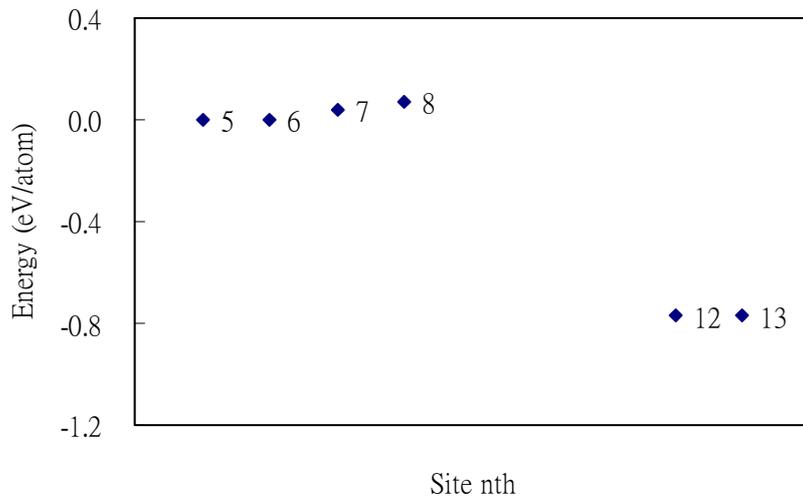


圖 2-10. 對於  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ ，六配位的位置中，每原子平均貢獻的相對能量分布圖。

圖 2-11a 是對  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  (其中 M12 是 100% In 與 M13 是 100% Mn 的填佔方式) 進行能帶計算後得到的 DOS 投影圖，範圍選擇 -5eV 到 2eV。Mn 的 3d 軌域能階在 -5eV 到 2eV 都有分佈，但是相對於  $E_F$  來說，Mn 的  $t_{2g}$  能階主要分佈於 -0.4 eV 到 0.1 eV 之間，而且形成狹長又窄的 DOS 形狀。所有 Pb 的 6P 軌域與 In 的 5P 軌域能帶分佈範圍則劃成兩個區段，各是 -5eV 到 1eV 與 0eV 到 2eV 能量區間，不論是對這二區段或是對  $E_F$  而言，Pb 與 In 的 P 軌域對 DOS 的貢獻都不大。至於 Se 的 4P 軌域的電子則是比較傾向未定域化的 (delocalized)，在 -5eV 到 1eV 與 0eV 到 2eV 能量區間貢獻最多，少部分在 -0.4eV 到 0.1eV 與 Mn 的 3d 軌域有混成 (hybridization) 作用發生。因為在最高未填滿的能階絕大多數由 Mn 的 d 與少量 Se 的 P 軌域能階混合形成，因此 energy gap 會受 Mn 與 Se 所提供的軌域能階影響。從 DOS 圖來看其填滿的最高能階， $E_F$  主要落在 Mn 的 d 軌域上，能階密度不等於零，而且沒有緊鄰能距，屬於導體行為，但是仔細觀察  $E_F$  上的能帶形狀是看似獨立而且狹長型的分佈，並且此區間的

Mn 與 Se 混成軌域能階比例極少，由此推測在  $E_F$  上 Mn 的 d 軌域較類似獨立存在，與周圍的六個 Se 原子形成弱的反鍵結作用力( anti-bonding interaction，見圖 2-11b )，導致可供  $E_F$  上電子傳導的能階甚少，使得電子在傳導帶與價電帶之間的躍遷並非像一般導體甚至是半導體容易。所以此材料不應視作導體，而應該歸類為大電阻的半導體材料，在電導係數與 Thermopower 係數的測量實驗都能加以應證。

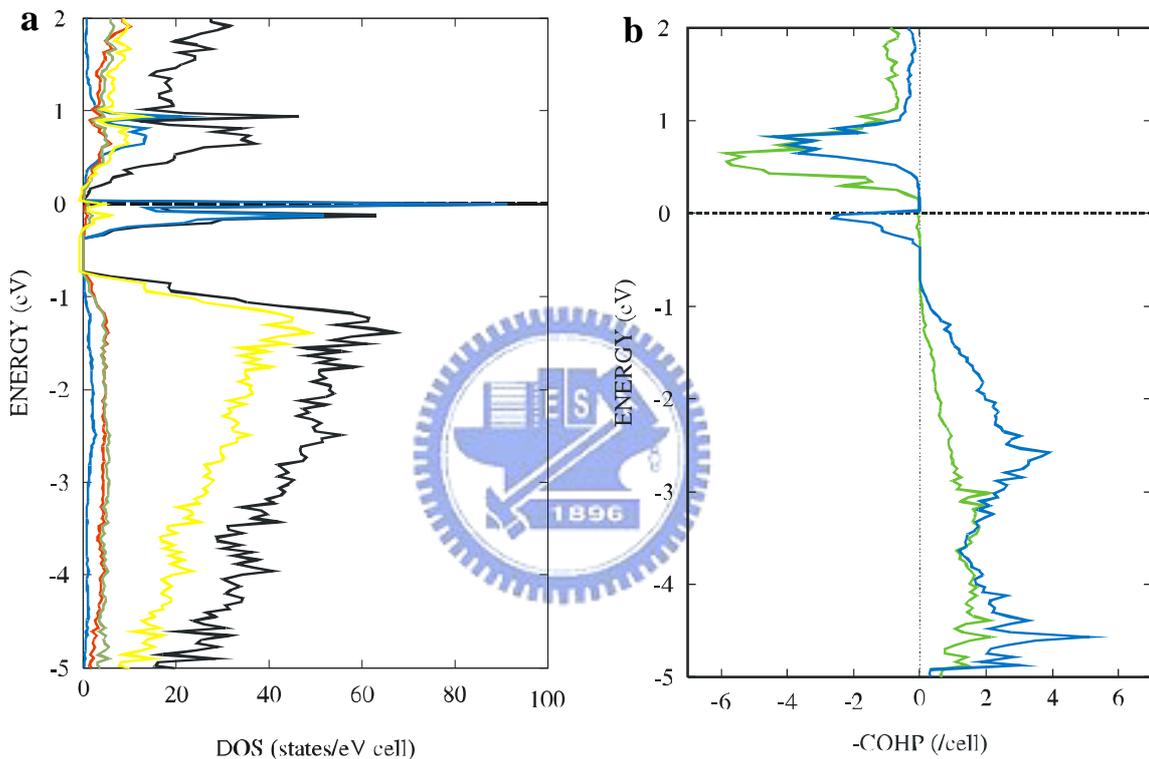


圖 2-11. **a.**  $MnPb_4In_8Se_{17}$  的 DOS 分布圖。水平虛線是  $E_F$ ，黑色曲線是 total DOS，藍色是 Mn，紅色是 Pb，綠色是 In，黃色則是 Se。**b.** Mn13-Se (藍色曲線)與 In12-Se (綠色曲線)的 COHP 曲線圖。

上圖 2-11b 是用 LMTO 計算獲得的 COHP 曲線分佈圖，範圍選擇 -5eV 到 2eV，曲線分佈分別表示二混合填佔的 M12 與 M13 位置以百分之百的 Mn 與 In 填入後，In12-Se 與 Mn13-Se 原子之間的作用力情形。在此能量區間 Mn13-Se 與 In12-Se 的鍵結(bonding)作用是很明顯的，而且主要分佈於-1eV 到-5eV。對於 In12-Se 來說，在  $E_F$  上的電子是填於未鍵

結(non-bonding)的狀態，其  $-COHP$  值等於零，意指 In-Se 在  $E_F$  附近是沒有作用力影響的，這現象與 DOS 圖觀察到的 In 的 P 軌域對  $E_F$  幾無貢獻結果一致。另一方面，對於 Mn13-Se 在  $E_F$  上的最高填滿的電子則是位在反鍵結能階上，但是  $E_F$  卻接近於未鍵結狀態( $-COHP \sim 0$ )，這種結果表現出 Mn13-Se 在  $E_F$  附近的原子作用力弱，Mn 的 3d 軌域是部份填滿，而且電子像是被抑制不動(localized)在金屬原子中心的，換句話說就是 Mn d-Se P 混成軌域少，造成電子在 Mn d 與 Se P 的混成軌域上傳導不易，所以會使得導電性質不佳，與 DOS 分佈圖的推測是相符的。

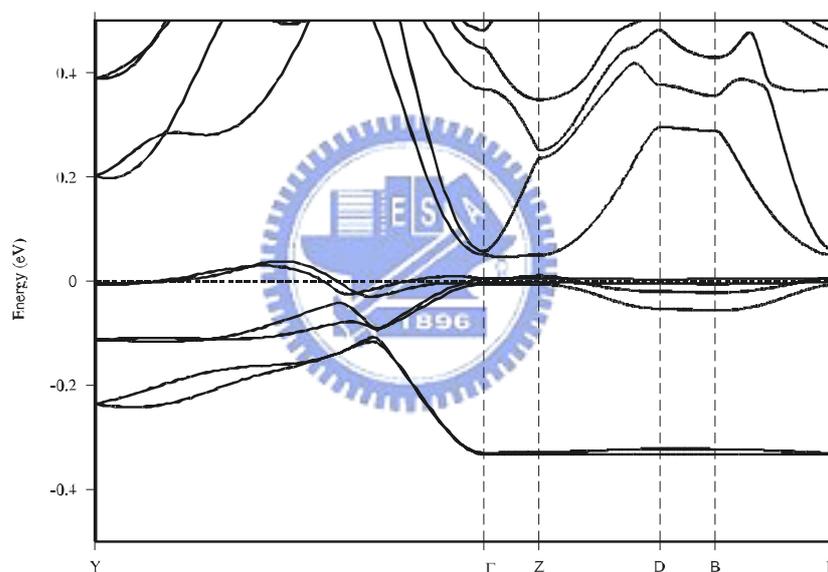


圖 2-12.  $MPb_4In_8Se_{17}$  沿著 First Brillouin Zone 的能帶結構圖。

沿著 First Brillouin Zone 的倒置空間路徑可模擬出能帶結構，如上圖 2-12 所示。價電帶的頂點位於 Y- $\Gamma$  之間但不在 zone boundaries 上，傳導帶的最低點則出現在  $\Gamma$  與 Z 二點，所以如果是半導體的話，明顯的是屬於間接能隙(indirect band gap)的半導體。沿著  $\Gamma$  與 Z，跨過 Fermi level 的能帶面積並不大(小於 0.1eV)，而且順著  $\Gamma$  與 Z，Z 與 D，D 與 B，B 與  $\Gamma$  的 First Brillouin Zone 跨越  $E_F$  的能帶面積也很小，幾乎可視作平躺於

$E_F$  上面，導致  $E_F$  上的 DOS 面積狹長，附近原子間的作用力弱。以上現象可以判斷在  $E_F$  上可供電子躍遷或自由移動的能帶範圍並不大。再者除了知道電子如果有躍遷行為時，必發生在價電帶的頂點與傳導帶的最低點進行躍遷外，依照此能帶分佈圖推測另一可能會有電子躍遷的條件是在 Z 點，其上有理論計算約不到 0.1eV 的能隙。

從  $MnPb_4In_8Se_{17}$  的 DOS 分佈圖可知在 Fermi level 上還有未填滿的能階( $\sim 0.05eV$ )能夠讓少許電子填入，並讓  $E_F$  能量上升而緊鄰於其上的能隙，使材料變成導電性更好的半導體。因此將  $MnPb_4In_8Se_{17}$  的 Mn 換掉，以 Fe 代替填入 M13 的原子位置，然後再進行另一次的 LMTO 能帶計算。圖 2-13a、2-13b 分別是  $FePb_4In_8Se_{17}$  的理論計算 DOS 與 COHP 分佈圖，分析範圍同樣選擇在 -5eV 到 2eV。 $FePb_4In_8Se_{17}$  的 DOS 曲線分佈形狀與  $MnPb_4In_8Se_{17}$  的 DOS 形狀極為相似，在  $E_F$  上的 DOS 幾乎由 Fe 的 3d 軌域貢獻，至於 Pb 的 6P 軌域，In 的 5P 軌域與 Se 的 4P 軌域分佈情形跟  $MnPb_4In_8Se_{17}$  幾乎相同。不過相較之下， $FePb_4In_8Se_{17}$  的  $E_F$  能量往上提升， $E_F$  提高到兩側的 DOS 面積些許增加的能量區間，導致原本很小的能隙消失，而且能量往上緊鄰於  $E_F$  的 DOS 形成 deep pseudogap，上述結果都顯示  $FePb_4In_8Se_{17}$  材料的導電性更佳，也更接近預期的導電性質變好的結果。推論造成此種現象的原因是  $E_F$  周遭的 DOS 幾乎是受此結構中的過渡元素(Mn 或 Fe)的 3d 軌域電子所控制，所以當 Mn 換成 Fe 後，整體材料增加一個電子數，造成  $E_F$  能量往上升，也同時使得  $E_F$  兩側的 DOS 面積稍微增大，可供電子自由移動的能階變多，在  $E_F$  上的電子移動能力就會比  $MnPb_4In_8Se_{17}$  的  $E_F$  上的電子更稍稍偏向未定域化，使得  $FePb_4In_8Se_{17}$  的導電性會好過  $MnPb_4In_8Se_{17}$ 。不過  $E_F$  依然是位於類似獨立存在的 Fe 的 d 軌域，只是電子移動會比在 Mn 的 d 軌域電子來得稍微容易些，但是整體來說電荷仍是不易傳導。 $Fe_{13}-Se$  與  $In_{12}-Se$  作用力同

樣與  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  的 Mn13-Se 和 In12-Se 的結果類似。 $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  的 COHP 圖的 Fe13-Se 與 In12-Se 的鍵結效應主要分布在  $-1\text{eV}$  到  $-5\text{eV}$ ，若縮小範圍觀察會發現 In12-Se 在  $E_F$  上的電子實際上是填於反鍵結的能階，與  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  的 In12-Se 不同，另外 Fe13-Se 在  $E_F$  上最高填滿的電子也是填於反鍵結域，其  $-\text{COHP}$  值約為  $-2$ ，但是  $E_F$  與 Mn13-Se 上的  $E_F$  同樣是接近未鍵結狀態(即 Fe13-Se 的作用力弱)，不利於電子在  $E_F$  上的傳導。雖然從能帶計算來看  $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  的導電性會比  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  來得好，可是從 DOS 與 Fe13-Se 的 COHP 來看， $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  也屬於大電阻的半導體，能隙應與  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  相差不多。

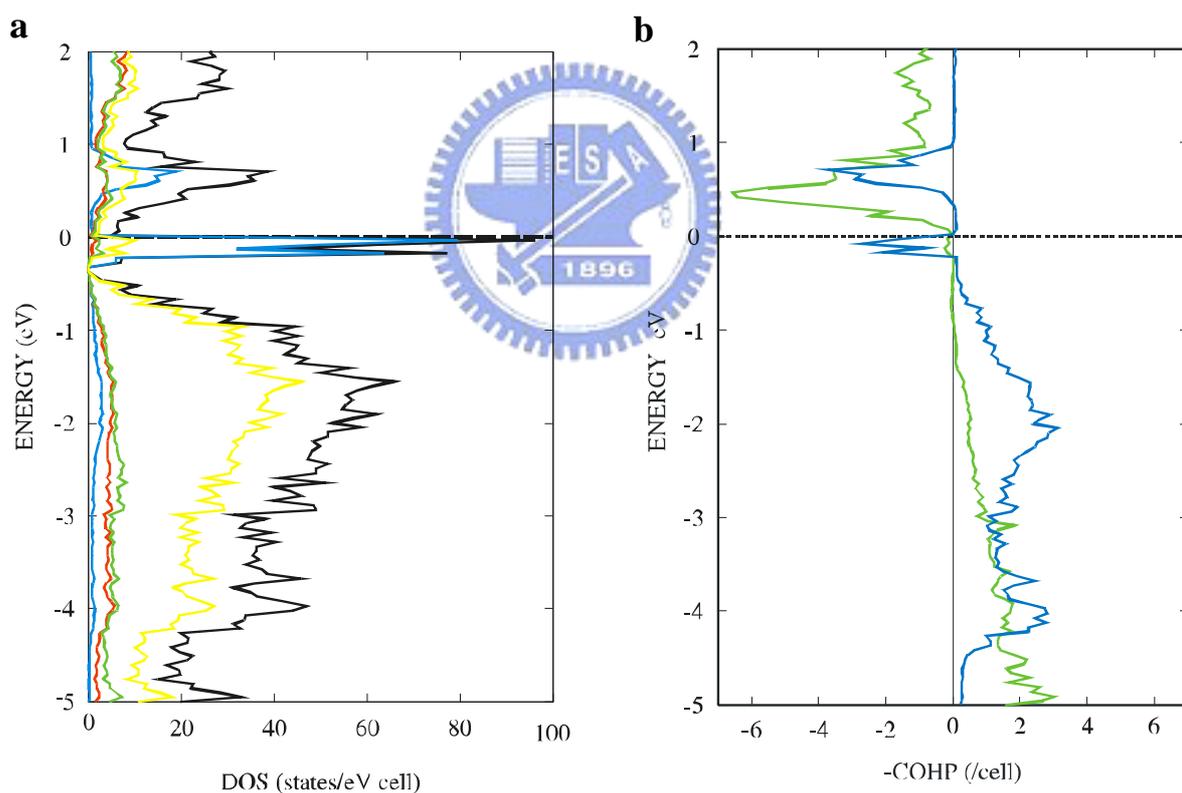


圖 2-13. **a.**  $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  的 DOS 分布圖。水平虛線是  $E_F$ ，黑色曲線是 total DOS，藍色是 Fe，紅色是 Pb，綠色是 In，黃色則是 Se。**b.** Fe13-Se (藍色曲線)與 In12-Se (綠色曲線)的 COHP 曲線圖。

由  $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  的能帶分佈趨勢也能看出導電性比  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  來得好(見圖 2-14)。在 First Brillouin Zone 中，沿著 Y- $\Gamma$  的區域，跨越  $E_F$  的能帶面積並不大(與  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  現象類似)，可是在  $\Gamma$  與 Z，Z 與 D，D 與 B，B 與  $\Gamma$  的區間，Fe 的 d 軌域能量相較於  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  的 Mn 的 d 軌域能帶在這區間的表現是能量往下降的，並且跨過  $E_F$  的能帶面積增大，使得可供電子移動的能帶比較多，而且傳導帶與價電帶之間的能隙也消失了。

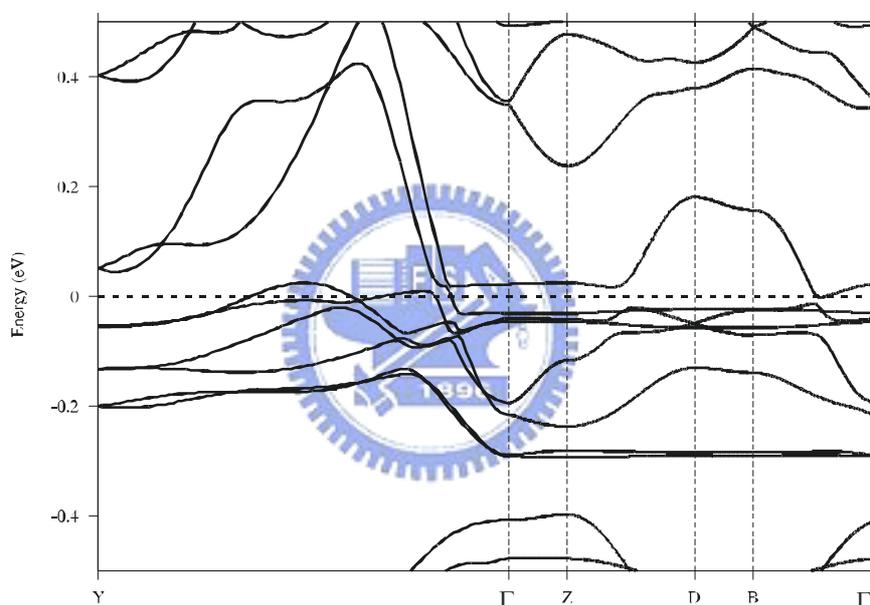


圖 2-14.  $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  沿著 First Brillouin Zone 的能帶結構圖。

#### 2.4.5 反射光譜

由圖 2-15 可知二種化合物  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  (藍色曲線)與  $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  (粉色曲線)在紫外光區會將部份入射光能量吸收。從吸收曲線的變化來看，二者的能隙分布在 2eV 以上的能量區間都沒有吸收發生，所以只能判定二者的能隙在 2eV 以下。不過系統從 Mn 變成被 Fe 取代後，在能量 2eV 到 6eV 之間， $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  與  $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  在吸收度上的差異不大。

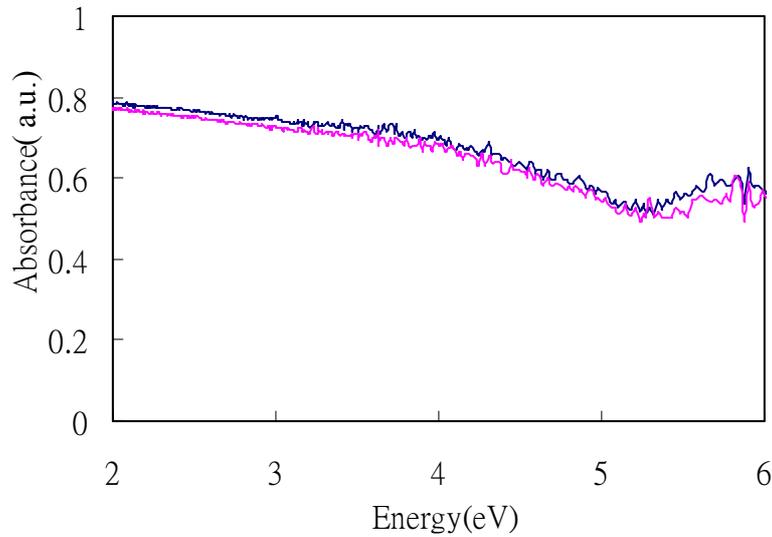


圖 2-15. 室溫下，粉末  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  (藍色曲線)與  $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  (粉色曲線)化合物的反射光譜圖。

#### 2.4.6 電導係數與 Thermopower 係數測量結果

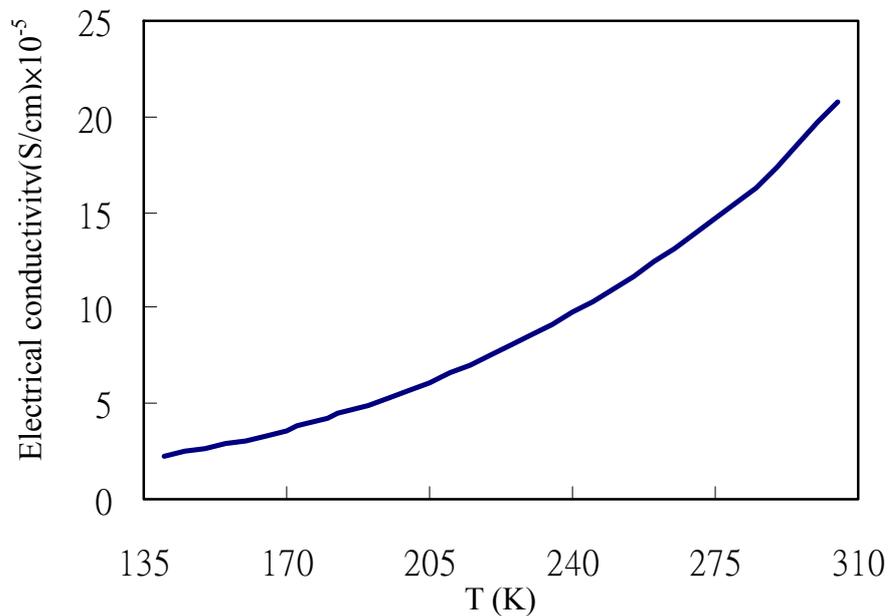


圖 2-16.  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  的電導係數對溫度作圖。

圖 2-16 是  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  的電導係數與對溫度的曲線分佈圖，曲線分佈是典型的半導體行為 (nondegenerate semiconductor behavior)，電導係數從溫度 140K， $\sigma=2.30 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ ，隨著溫度上升而增加，在 300K 下， $\sigma=1.97 \times 10^{-4}$

S/cm，至於  $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  在 300K 下的電阻則在  $4 \times 10^2 \sim 1.4 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$  之間變化，推測電阻會有這樣劇烈變動的緣故是因為由粉末壓成片狀的塊材產生的晶界太多，造成測量的誤差值很大所致。不過總體而言，與一般半導體的電導係數在  $10^{-5} \sim 10^2$  間相較下，此二化合物就應該歸類成是具有大電阻的半導體材料。

$\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  的 Thermopower 係數都在 -2 與 +2  $\mu\text{V/K}$  上下振動，幾乎為零，而且當溫度達 500K 時樣品就已分解無法量測。雖然 Thermopower 係數接近於零，像是導體的行為，不過其  $V_1$  與  $V_2$  值(數值都在 2000 $\mu\text{V}$  以上)是一般半導體的二倍有餘，表示塊材有很大的能隙，需要輸出的電壓相對較大，所以此材料屬於極大電阻的半導體。

#### 2.4.7 磁化率

圖 2-17、藍色曲線是  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  的溫度(T)與莫耳磁化率( $\chi_M$ )曲線分佈圖。在樣品重量等於 189.52 毫克，磁場為 1000 高斯與起始溫度 300K 條件下，可以得到初始的  $\chi_M \sim 0.02798 \text{ emu/mol}$ ，隨著溫度遞減，磁化率會逐漸上升，這種類型的  $\chi_M$ -T 分佈趨勢為標準的順磁性現象(normal paramagnetic behavior)。在溫度約 80K 以上，以磁化率倒數( $\chi_M$ )對溫度作圖(T)，見圖 2-17 的紅色直線，這段溫度的順磁性現象可說完全遵守不用修正的 Curie-Weiss law<sup>48</sup>：

$$\chi_M = \frac{C}{(T - \theta)} \quad (2)$$

為了作更精確的順磁性討論，我們以修正過的 Curie-Weiss law<sup>48</sup>：

$$\chi_M = \frac{C}{(T - \theta)} + \chi_0 \quad (3)$$

對溫度 2K-300K 之間測得的所有磁化率數據作分析。首先利用 Origin7.0 軟體撰寫與式子(3)相同的方程式，其中將 C,  $\theta$  和  $\chi_0$  當作三個未知參數，

T 與  $\chi_M$  則是已知實驗數據，在程式中先畫出  $\chi_M$ -T 的曲線，再利用 Origin7.0 軟體作數值逼近。因為軟體進行計算前，必須先以手動方式輸入 C 與  $\theta$  二參數的初始值，所以我們從式子(2)計算可粗略獲得溫度在 80K 以上的 C 與  $\theta$  值，將此 C 與  $\theta$  二估計值代入軟體中撰寫的式子(3)，當作 C 與  $\theta$  二參數起始的逼近值，經過數值計算並與實驗的  $\chi_M$ -T 曲線逼近後(見圖 2-18)，可以得到 Curie constant,  $C=3.79(3)$ ; Weiss temperature,  $\theta=-6.88(8)K$ ;  $\chi_0=0.017(4)$  emu/mole，是常數項。而且從式子(4)<sup>49</sup>:

$$\rho_{eff} = 2.828\sqrt{m \times T} \mu_B \quad (4)$$

m 表示磁化率(等於  $\chi_M - \chi_0$ , emu/mole)，T 代表溫度(K)，便可以得到溫度 80K 以上平均的  $\rho_{eff}$  值(effective moment)等於  $5.25\mu_B$ ，此數值雖然與五個孤對電子(lone pair)情況下，經過計算的理論值  $\rho_{eff}=5.9\mu_B$ <sup>49</sup> 相較下來得低，但是仍可以判定  $Mn^{2+}$  的電子結構在此系統是屬於  $t_{2g}^3 e_g^2$  的高自(high-spin)狀態， $S=5/2$ 。

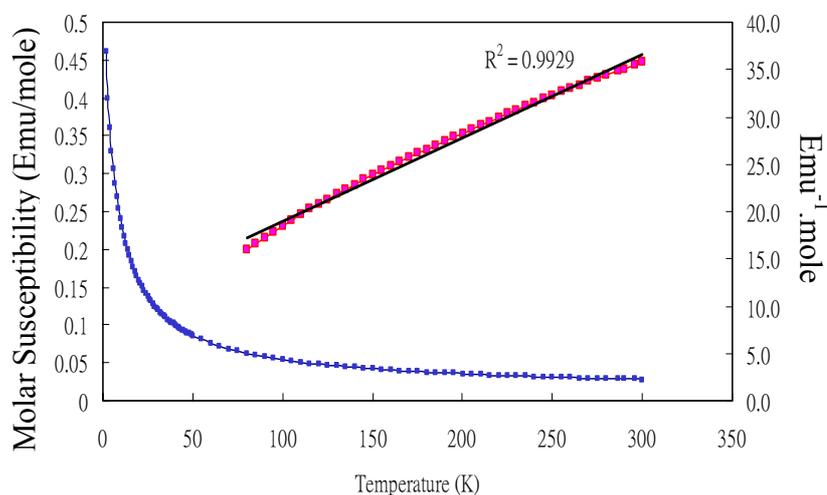


圖 2-17. 藍色曲線是在外加磁場 1000 高斯下，溫度 2K-300K，莫耳磁化率對溫度變化曲線圖。紅色直線則是溫度 80-300K 下，莫耳磁化率的倒數對溫度作圖；黑線是以線性 Curie-Weiss law 方程式逼近的結果。

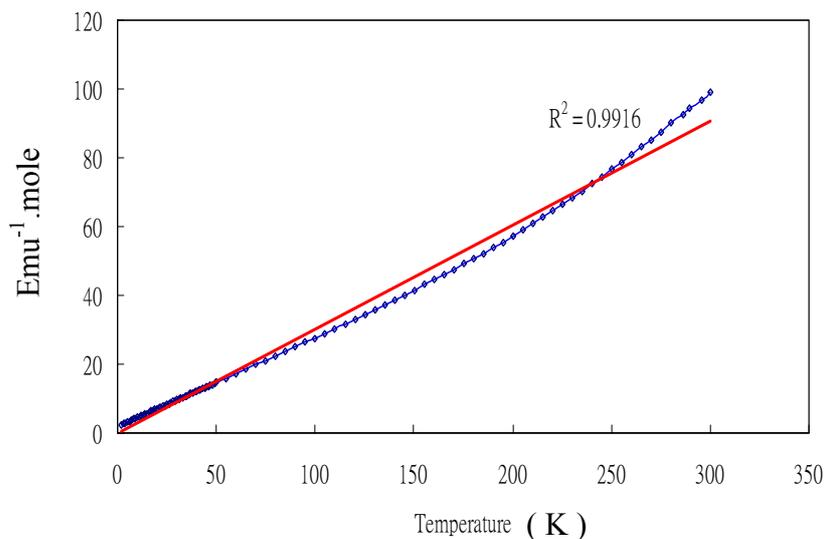


圖 2-18. 上圖是在外加磁場 1000 高斯，溫度 2-300K 下，莫耳磁化率的倒數對溫度做圖。紅線是以一次線性方程式將 2K-300K 所有磁化率倒數逼近的結果。

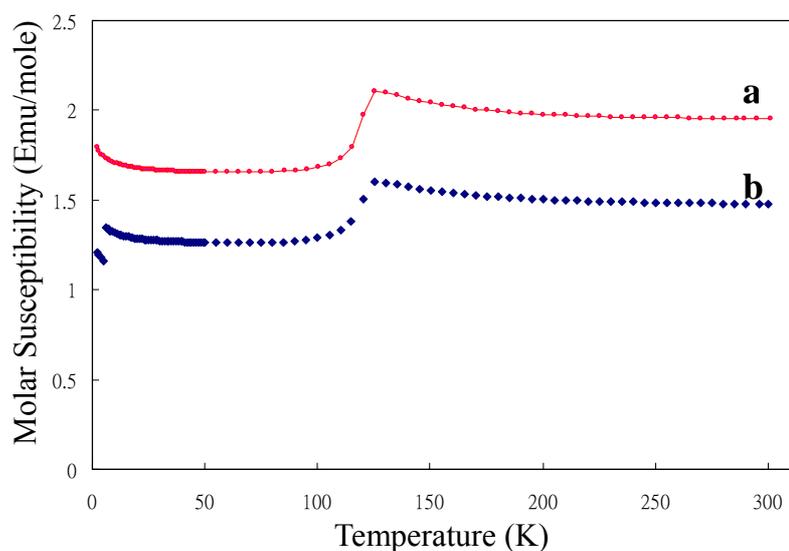


圖 2-19. 在外加磁場 1000 高斯下， $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  的莫耳磁化率對溫度變化圖。

上圖 2-19 是  $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  的磁化率變化圖。曲線 a 的樣品重等於 219.6 毫克，300K 下的  $\chi_M$  等於 1.952 emu/mole，曲線 b 的樣品重則是 388.19 毫克，在 300K 時的  $\chi_M$  等於 1.477 emu/mole。不管是 a 或 b 曲線，在相變化前的溫度區間(125K-300K)的莫耳磁化率受溫度影響不大，隨著溫度

降到約 125K 時，磁化率突然下降，出現轉折點，此現象應是  $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  的結構發生相變化所致。在 125K 之後的磁化率依然受溫度影響極小，幾乎接近定值。不過綜觀  $\text{FePb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  在 2-300K 溫度區間的磁化率大小，其值大過順磁性的  $\text{MnPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  達一到二個級數，所以推測此系統可能產生鐵磁效應。此外雖然在晶體結構裡觀察到的是 In 與 Fe 作混合填佔，但是由於含 Fe 的化合物的磁化率變大，因此實際上 Fe 原子有可能是獨立排列形成一長鏈狀，造成 Fe 原子之間的作用力增強，以致可能形成鐵磁效應。



## 2.5 結論

在 M-Pb-In-Se (M=過渡元素)系統裡，我們成功合成了純的 monoclinic phase 的四元化合物， $\text{MPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  (M=Mn, Fe)，同時探討了晶體結構，電子結構分佈情形，還有熱分析，反射光譜與電磁特性。此二化合物雖然於  $695^\circ\text{C}$  反應生成，但是卻在  $695^\circ\text{C}$  就產生分解了，而且  $\text{MPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  可以藉緩慢降溫的方式生成，產物的總體能量較穩定，與同結構的三元  $\text{Pb}_2\text{In}_6\text{Se}_{11}$  合成方式藉高溫急速冷卻方法不同，另外推論三元相的化學式應該是  $\text{Pb}_4\text{In}_{8.67}\text{Se}_{17}$ ，而非  $\text{Pb}_2\text{In}_6\text{Se}_{11}$ 。此系列化合物的晶體結構的 space group 是  $P2_1/m$ ，沿著 [010] 方向結構是由一層 NaCl(100)-type， $\infty[\text{MPbInSe}_3]$  與一層  $\text{CdI}_2$ -type， $\infty[\text{InSe}_2]^{-1}$  的單元構造順著  $c$  軸交互堆疊排列，Mn 或 Fe 填於原子 12 與 13 位置，比例為 50%。從電子結構，低的導電度，較高的 Seebeck 係數  $V1$  與  $V2$  值，三種結果都表示  $\text{MPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$  屬於大電阻的半導體材料 (intrinsic semiconductors)，造成熱電效應不佳。至於磁性方面，則告訴我們當 M=Mn 時，其磁化率呈現順磁性，而且遵守 Curie-Weiss law，透過估算的 effective-moment 等於  $5.25\mu\text{B}$ ，可以判斷  $\text{Mn}^{2+}$  的電子組態屬於高自旋 (high spin,  $t_{2g}^3e_g^2$ )， $S=5/2$ ；當 M=Fe 時，磁化率與溫度相依性小，但是其值卻大過 Mn 的系統有一到二個級數之多，推測可能有鐵磁性效應，並在溫度 125K 下有相變化產生。

## 2.6 參考文獻:

1. Cadoff, I. B. ed., *Thermoelectric materials and devices*. 1960.
2. Dughaish, Z. H., *Physica B-Condens. Matter*. **2002**, 322, 205-223.
3. Service, R. F., *Science* **2004**, 306, 806-807.
4. Chung, D. Y.; Hogan, T.; Brazis, P.; Rocci-Lane, M.; Kannewurf, C.; Bastea, M.; Uher, C.; Kanatzidis, M. G., *Science* **2000**, 287, 1024-1027.
5. D. M. Rowe, P. D., D. Sc, *Handbook of Thermoelectrics*.
6. DiSalvo, F. J., *Science* **1999**, 285, 703-706.
7. Rowe, D. M. B., ari. C. M., *Modern Thermoelectrics*. Reston Publishing Company, Inc.: Virginia, **1983**.
8. Sales, B. C.; Mandrus, D.; Williams, R. K., *Science* **1996**, 272, 1325-1328.
9. Zhang, L. T.; Tsutsui, M.; Ito, K.; Yamaguchi, M., *Thin Solid Films* **2003**, 443, 84-90.
10. Mastronardi, K.; Young, D.; Wang, C. C.; Khalifah, P.; Cava, R. J.; Ramirez, A. P., *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74, 1415-1417.
11. Uher, C.; Yang, J.; Hu, S.; Morelli, D. T.; Meisner, G. P., *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 8615-8621.
12. Iguchi, E.; Katoh, S.; Nakatsugawa, H.; Munakata, F., *J. Solid State Chem.* **2002**, 167, 472-479.
13. Pelloquin, D.; Hebert, S.; Maignan, A.; Raveau, B., *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 769-775.
14. Chung, D. Y.; Iordanidis, L.; Rangan, K. K.; Brazis, P. W.; Kannewurf, C. R.; Kanatzidis, M. G., *Chem. Mater.* **1999**, 11, 1352-1362.
15. Patschke, R.; Zhang, X.; Singh, D.; Schindler, J.; Kannewurf, C. R.; Lowhorn, N.; Tritt, T.; Nolas, G. S.; Kanatzidis, M. G., *Chem. Mater.* **2001**, 13, 613-621.
16. Mrotzek, A.; Iordanidis, L.; Kanatzidis, M. G., *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6204-6211.
17. Lattturner, S.; Bu, X. H.; Blake, N.; Metiu, H.; Stucky, G., *J. Solid State Chem.* **2000**, 151, 61-64.
18. Sales, B. C.; Chakoumakos, B. C.; Mandrus, D.; Sharp, J. W., *J. Solid State Chem.* **1999**, 146, 528-532.
19. Harman, T. C.; Taylor, P. J.; Walsh, M. P.; LaForge, B. E., *Science* **2002**, 297, 2229-2232.
20. Hicks, L. D.; Harman, T. C.; Sun, X.; Dresselhaus, M. S., *Phys. Rev. B* **1996**, 53, 10493-10496.
21. Venkatasubramanian, R.; Colpitts, T.; Watko, E.; Lamvik, M.; ElMasry, N., *J. Cryst. Growth* **1997**, 170, 817-821.
22. Venkatasubramanian, R.; Siivola, E.; Colpitts, T.; O'Quinn, B., *Nature* **2001**, 413, 597-602.
23. Hsu, K. F.; Loo, S.; Guo, F.; Chen, W.; Dyck, J. S.; Uher, C.; Hogan, T.; Polychroniadis, E. K.; Kanatzidis, M. G., *Science* **2004**, 303, 818-821.

24. Matsushita, Y.; Ueda, Y., *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7830-7838.
25. SAINT Version 4; Siemens Analytical X-ray Instruments Inc.: Madison, WI. **1995**.
26. Sheldrick, G. M. SADABS; Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen: Göttingen; the computer program is used by Siemens CCD diffractometers.
27. Sheldrick, G. M. SHELXL-97; Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen: Göttingen. **1993**.
28. Andersen, O. K., *Phys. Rev. B* **1975**, *12*, 3060-3083.
29. Hedin L., Lundqvist B. I., *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **1971**, *4*, 2064-2083.
30. Blochl, P. E.; Jepsen, O.; Andersen, O. K., *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 16223-16233.
31. Dronskowski, R. B. c., P. E., *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8617-8624.
32. Kortuem, G., *Reflectance Spectroscopy*. Springer-Verlag: New York, **1969**.
33. Jones, C. D. W.; Regan, K. A.; DiSalvo, F. J., *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 16057-16063.
34. Dreele, R. B. V.; Jorgensen, J. D.; Windsor, C. G., *J. Apply. Cryst. (1982)* **1982**, *15*, 581-589.
35. Brese, M. O. K. a. N. E., *J. Am. Chem. SOC.* **1991**, *113*, 3226-3229.
36. Chondroudīs, K.; Kanatzidis, M. G., *J. Solid State Chem.* **1998**, *136*, 79-86.
37. Wang, Y. C.; DiSalvo, F. J., *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1011-1017.
38. Bondi, A., *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
39. Sons, J. W., *Basic Solid State Chemistry Second Edition*. LTD Chichester. New York. Weinheim. Barisbane. Singapore. Toronto.
40. J, R. K.; Klement U; Doell G; Bucher E; Baumann J R, *Z. Naturforsch.* **1991**, *46*, 1122-1124.
41. Choe, W. Y.; Lee, S.; Oconnell, P.; Covey, A., *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2025-2030.
42. Lukaszewicz, K.; Pietraszko, A.; Stepien-Damm, J.; Kajokas, A.; Grigas, J.; Drulis, H., *J. Solid State Chem.* **2001**, *162*, 79-83.
43. Ma, H. W.; Guo, G. C.; Wang, M. S.; Zhou, G. W.; Lin, S. H.; Dong, Z. C.; Huang, J. S., *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1366-1370.
44. Mrotzek, A.; Chung, D. Y.; Hogan, T.; Kanatzidis, M. G., *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1667-1672.
45. Kanatzidis, M. G., *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 359-368.
46. Eddike, D.; Brun, G.; Tedenac, J. C.; Ramdani, A.; Liautard, B., *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **1997**, *94*, 1101-1106.
47. Brun, G.; Liautard, B.; Tedenac, J. C., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1997**, *34*, 309-316.
48. Sons, J. W., *Theory and Applications of Molecular Diamagnetism*. A wiley-Interscience Publication: New York. London. Sydney. Toronto.
49. Figgis, B. N.; Hitchman, M. A., *Ligand Field Theory and Its Applications*. New York. Chichester. Weinheim. Brisbane. Singapore. Toronto.