

第三章

四元新穎化合物， $M_{0.5}Pb_4In_{8.5}S_{17}$ (M=Cu, Ag, Au) 的合成、 晶體結構與物性分析

3.1 摘要

三種含硫的標題化合物， $M_{0.5}Pb_4In_{8.5}S_{17}$ (M=Cu, Ag, Au) 可以利用固態合成實驗於 1173K 的溫度加熱反應而得。這三種材料的結晶系統均屬於 monoclinic，空間群同為 $P2_1/m$ ， $Z=2$ 。對晶體結構分析後可得 $Cu_{0.5}Pb_4In_{8.5}S_{17}$ 的晶胞常數為 $a=12.664(3)\text{\AA}$ ， $b=3.8816(10)\text{\AA}$ ， $c=27.329(7)\text{\AA}$ ， $\beta=94.377(6)^\circ$ ， $V=1339.4(6)\text{\AA}^3$ ， $R_1/wR_2=0.0512/0.1287$ ， $GOF=1.053$ ； $Ag_{0.5}Pb_4In_{8.5}S_{17}$ 的晶胞常數為 $a=12.657(3)\text{\AA}$ ， $b=3.8810(8)\text{\AA}$ ， $c=27.459(6)\text{\AA}$ ， $\beta=94.36(3)^\circ$ ， $V=1344.9(5)\text{\AA}^3$ ， $R_1/wR_2=0.0554/0.1657$ ， $GOF=1.077$ ； $Au_{0.5}Pb_4In_{8.5}S_{17}$ 的晶胞常數為 $a=12.701(3)\text{\AA}$ ， $b=3.8794(9)\text{\AA}$ ， $c=27.359(6)\text{\AA}$ ， $\beta=94.34(7)^\circ$ ， $V=1344.2(5)\text{\AA}^3$ ， $R_1/wR_2=0.0378/0.0921$ ， $GOF=1.193$ 。此三種化合物的晶體結構沿著 [010] 可見 InS_6 八面體往兩個不同方向延伸，一種沿著 a 軸以共邊 (edge-sharing) 方式相連成規則的長條狀，另一方向則是由三個 InS_6 八面體形成短鏈順著 c 軸用共角 (corner-sharing) 方式與長鏈繫，此外長短鏈之間還透過八配位的 Pb 原子及四配位混合佔據的 In/M (M=Cu, Ag) 原子相接構成整個三維立體結構。但是當 M 換成 Au 時，原本二個過渡元素填佔的位置會形成一個被 In 全填滿，另一個則是以 Au/In 混合佔據，並且變成六配位環境。從電阻率與 UV 反射光譜結果，都可以將 $M_{0.5}Pb_4In_{8.5}S_{17}$ (M=Cu, Ag, Au) 歸類成具有大電阻的半導體材料。

3.2 緒論

許多已發現的天然礦物中，大多屬於硫化物¹⁻⁴，而且可以被歸類成是含有過渡元素的硫、硒、銻三元或三元以上的化合物，稱作“Chalcogenide-materials”，當中能夠發現重金屬元素鉛的存在。這種被歸類成礦物性質的天然化合物常表現出多維的結構與多樣化的物理特性，結構從一維空間到三維空間都有分佈^{5,6}，而且物理性質會因所含過渡元素與立體結構的不同而有變化。因為利用結構與過渡元素的互相搭配，能夠進一步地控制令人期待的物理性質，所以在近幾年國際間的相關研究是越來越受到重視了。這類天然礦物或實驗室合成的含硫、硒、銻材料也常被拿來製作具有特殊功能性的電子元件並運用於科技產業或一般日常生活，諸如可以作為非線性光學的元件^{7,8}、磁性材料^{9,10}、熱電材料¹¹⁻¹³或發光材料¹⁴等等。

在本章節中為了尋找具有新穎結構、屬於半導體性質與擁有特殊的物理現象，並且可以利用類似簡單的固態合成方法獲得的 Chalcogenide-Materials，因此我們嘗試往天然礦物的組成方式研究，不過不是只做硫化物的探討，而是換成廣泛的 VIA 族(硫、硒、銻)合成實驗。實驗重點則聚焦在 M-Pb-In-X (M=Cu, Ag, Au; X=S, Se, Te)系統。在反應的過程裡，發現了三種不同組合的新材料，分別是 $\text{Cu}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 、 $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 與 $\text{Au}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 。另外也會討論上述三種化合物的晶體結構，UV 反射光譜與電阻率量測結果。

3.3 實驗部分

3.3.1 反應試劑與合成

a. 反應試劑

本實驗所使用的藥品有粉末:銅(copper), 純度 99.90%, Alfa Aesar; 銀(silver), 純度為 99.50%, Alfa Aesar; 鉛(lead), 純度為 99.90%, Alfa Aesar; 硫(sulfur), 純度為 99.50%, Alfa Aesar; 硒(selenium), 純度為 100.00%, Alfa Aesar; 銻(Tellurium), 純度為 99.90%, Alfa Aesar; 塊狀:銦(indium); 薄片:金(gold), 純度為 99.9%, Alfa Aesar, 純度為 99.90%, Alfa Aesar。所有實驗藥品都保存在充滿高純度氮氣的手套箱中以避免氧化發生而破壞藥劑。

b. 合成

為了避免氧氣干擾, 所有的反應都選擇在充滿高純度氮氣的手套箱裡進行。起始用元素態混合物以 Ag: Pb: In: S=1: 4: 6: 14 的莫耳比例裝在石英管內, 把石英管抽氣至壓力小於 2Pa 左右, 並用氫氧焰迅速封管(確保管中良好的真空狀態)。最後將封好的石英管放入高溫爐內, 在 24 小時內從室溫緩慢加熱到 900°C, 並在 900°C 持續反應一天, 然後由 900°C 以每小時約 10°C 的速率緩慢降到 700°C, 最後再從 700°C 降到室溫即完成整個高溫燒結步驟。經過上述反應後, 收集在石英管管底和管壁位置, 外觀為方形柱狀的銀色晶體, 將全部產物作 X-ray 繞射分析(繞射角 $2\theta=10^\circ-60^\circ$), 得到次產物 PbS 與其他未能判定的繞射位置混合出現。挑選柱狀晶體進行繞射點收集與分析, 並利用電荷平衡觀念, 就可以得到 $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 化學式(Ag 與 In 混合填佔比例以 X-ray 無法分辨), 然後再以前述的反應方法加熱 Ag: Pb: In: S=0.5: 4: 8.5: 17 的元素態混合物便能夠得到純相。以相同的合成方式也可以得到 $\text{Cu}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 與 $\text{Au}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 。

3.3.2 相關實驗

元素分析，熱分析，UV 反射光譜與電阻率的量測所使用的儀器與方法均與第二章所述相同。

3.3.3 結構分析

在顯微鏡下用注射針頭挑選長寬高分別為 $0.2 \times 0.2 \times 0.5 \text{mm}^3$ 銀色方形柱狀晶體，使用 AB 膠將晶體黏於玻璃纖維頂端，裝在配備有 CCD 偵測儀和 Mo 靶、 $K\alpha$ 輻射光源($\lambda=0.71073$)的 Bruker SMART 單晶繞射儀，並對晶體進行倒置空間的照相作業。利用繞射裝置採取以 $0.3^\circ/\omega/\text{frame}$ 的掃描速率對晶體拍照，收集四組晶體倒置空間中完整球體的繞射點(此化合物在室溫下極穩定，因此對晶體照相的過程中並沒有強度衰減的現象發生)，直到 $2\theta=56.58^\circ$ (Cu, Au-phases), 56.46° (Ag-phase)。照完相後，便使用 SMART 軟體篩選四組照片特定繞射點強度($I/\sigma=10$)，並計算出較可靠且理想的晶胞常數，之後再利用 SAINT¹⁵ 軟體對繞射點積分，SADABS¹⁶ 程式則對繞射點作吸收校正，等上述步驟完成後，就用 SHELX-97¹⁷ 分析軟體以直接法與最小平方法來進行結構解析。

3.4 結果與討論

3.4.1 晶體結構分析

選擇分析軟體建議的空間群， $P2_1/m$ ，當過渡元素為 Ag 的晶體完成所有陽離子電子密度的調整(anisotropic refinements)與部分位置(M10 與 M11) 混合佔據的電子密度計算後，可以得到 $R_{int}=0.0403$ ， $R_I=0.0554$ ， $wR_2=0.1657$ ， $GOF=1.077$ ，但是因為 Ag 與 In 只差兩個電子數，所以並沒有辦法真正決定 In 與 Ag 在 M10 和 M11 二個電子密度低於 In 或 Ag 的原子位置的填佔方式，因此我們選擇另一含有 Cu 元素且相同結構的晶體，利用 Cu 與 In 的電子數差異來反證上述兩個原子位置中過渡元素與 In 理論上該有的佔據方式。採上述同樣步驟對含有 Cu 的晶體作結構精算，但 M10 與 M11 是在均相(isotropic refinements)條件下，可以得到 $R_{int}=0.0293$ ， $R_I=0.0512$ ， $wR_2=0.1287$ ， $GOF=1.053$ 。關於 Cu 系統的 M10 與 M11 二原子位置的總電子密度都約 43 左右，比 In 小，因此讓 In 與 Cu 以混合佔據的模式較為合理，透過代數法計算得到的 Cu 在 M10 的比例約 30%，In 則是 70%，至於 M11 的 Cu/In 比例與 M10 情形相同。此比例與價電平衡下算出的 Cu 在 M10 或 M11 上各佔的比例等於 25% 相較下極為接近，所以我們認為 Cu 或 Ag 在 M10 與 M11 的位置應該各有 25% 的含量，化學式則可寫成 $M_{0.5}Pb_4In_{8.5}S_{17}$ ($M=Cu, Ag$)。但是在分析 Au 的系統過程中，結構卻從原本 M10 與 M11 被過渡元素佔據的位置，變成 M11 被 In 完全填佔，另外 M10 才是以 In/Au 混合佔據(總電子密度約 54)，估算出 Au 在 M11 的含量約有 20%，這是 Au 與 Cu, Ag 系統上較大的差異。雖然 Au 在此二位置總佔約 20%，與價電平衡模式該有 50%，或與 Cu 或 Ag 在 M10 與 M11 總佔 60% 的比例相比，至少差距都在 30% 以上，不過在決定化學式時仍採用較為合理的電荷平衡模式， $Au_{0.5}Pb_4In_{8.5}S_{17}$ ，強迫 Au 在 M10 的比例為 50% (以此比例合成也可以得到純相)。

表 3-1. $M_{0.5}Pb_4In_{8.5}S_{17}$ (M=Cu, Ag, Au) 的晶體結構資料。

Empirical formula	$Cu_{0.5}Pb_4In_{8.5}S_{17}$	$Ag_{0.5}Pb_4In_{8.5}S_{17}$	$Au_{0.5}Pb_4In_{8.5}S_{17}$
Formula weight	2382.15	2400.21	2446.64
Temperature	298(2) K	293(2)K	295(2)K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	$P2_1/m$ (No.11)	$P2_1/m$ (No.11)	$P2_1/m$ (No.11)
Unit cell dimensions	$a=12.664(3)$ Å $b=3.8816(10)$ Å $c=27.329(7)$ Å $\beta=94.377(6)^\circ$. $V=1339.4(6)$ Å ³ $Z=2$	$a=12.657(3)$ Å $b=3.8810(8)$ Å $c=27.459(6)$ Å $\beta=94.36(3)^\circ$ $V=1344.9(5)$ Å ³ $Z=2$	$a=12.701(3)$ Å $b=3.8794(9)$ Å $c=27.359(6)$ Å $\beta=94.347(4)^\circ$. $V=1344.2(5)$ Å ³ $Z=2$
Density(calculated)	5.9284 g/cm ³	5.9489 g/m ³	6.0672 g/m ³
F(000)	1021	1039	1071
Crystal size	0.2×0.2×0.5mm ³	0.2×0.2×0.5mm ³	0.2×0.2×0.5mm ³
Crystal color	sliver	sliver	Sliver
θ rang for data collection	0.75 to 28.29°.	1.49 to 28.23°.	0.75 to 28.29°.
index ranges	$-13 \leq h \leq 16$, $-5 \leq k \leq 5$, $-36 \leq l \leq 36$	$-16 \leq h \leq 16$, $-3 \leq k \leq 5$, $-36 \leq l \leq 33$	$-16 \leq h \leq 16$, $-5 \leq k \leq 5$, $-36 \leq l \leq 33$
Reflections collected	12485	8420	15818
Independent reflections	3793 [R(int) = 0.0332]	3603 [R(int) = 0.0313]	3801 [R(int) = 0.0344]
Data / restraints / parameters	3793 / 0 / 186	3603 / 0 / 183	3801 / 0 / 183
Goodness-of-fit on F ²	0.734	1.057	1.193
R_1 / wR_2 [I>2 σ (I)]	$R_1/wR_2 = 0.0512/$ 0.1287	$R_1/wR_2 = 0.0554/$ 0.1657	$R_1/wR_2 = 0.0378/$ 0.0921
Extinction coefficient	0.00053(10)	0.00124(15)	0.00098(6)
Largest diff. peak and hole	6.629 and -6.240 e.Å ⁻³	4.470 and -6.818 e.Å ⁻³	4.097 and -5.864 e.Å ⁻³
$R_1 = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o } \quad wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$			

表 3-2a. $\text{Cu}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 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 $\text{Cu}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$.

Sites	X	Y	Z	U(eq)	Occ
Pb(1)	0.4787(1)	1/4	0.6349(1)	29(1)	1
Pb(2)	0.5230(1)	1/4	0.8643(1)	27(1)	1
Pb(3)	0.1481(1)	1/4	0.6263(1)	23(1)	1
Pb(4)	0.8516(1)	1/4	0.8747(1)	23(1)	1
In(5)	0.3760(1)	1/4	0.9056(1)	10(1)	1
In(6)	0.1240(1)	1/4	0.4850(1)	11(1)	1
In(7)	0.6243(1)	1/4	0.5037(1)	10(1)	1
In(8)	0.8758(1)	1/4	0.0157(1)	12(1)	1
In(9)	0.9924(1)	1/4	0.2515(1)	26(1)	1
Ma(10)	0.6351(2)	1/4	0.2535(1)	7(1)	Cu/In:0.25/0.75
Mb(10)	0.6884(8)	1/4	0.2566(2)	43(3)	Cu/In:0.25/0.75
Ma(11)	0.2973(3)	1/4	0.2424(1)	17(1)	Cu/In:0.25/0.75
Mb(11)	0.3532(6)	1/4	0.2452(2)	42(2)	Cu/In:0.25/0.75
In(12)	0.8142(1)	1/4	0.6600(1)	10(1)	1
In(13)	0.1827(1)	1/4	0.8392(1)	11(1)	1
S(1)	0.0415(4)	1/4	0.3411(2)	14(1)	1
S(2)	0.6838(4)	1/4	0.3422(2)	14(1)	1
S(3)	0.8474(4)	1/4	0.7568(2)	19(1)	1
S(4)	0.4580(3)	1/4	0.5555(1)	10(1)	1
S(5)	0.9614(4)	1/4	0.1602(2)	12(1)	1
S(6)	0.6773(4)	1/4	0.1684(2)	16(1)	1
S(7)	0.1512(4)	1/4	0.7425(2)	15(1)	1
S(8)	0.7054(3)	1/4	0.9557(2)	9(1)	1
S(9)	0.5416(3)	1/4	0.0553(2)	9(1)	1
S(10)	0.7970(3)	1/4	0.5641(2)	10(1)	1
S(11)	0.9334(3)	1/4	0.4532(1)	9(1)	1
S(12)	0.2031(3)	1/4	0.9353(1)	9(1)	1
S(13)	0.3181(4)	1/4	0.1574(2)	14(1)	1
S(14)	0.0667(3)	1/4	0.0471(2)	10(1)	1
S(15)	0.4982(5)	1/4	0.7502(2)	24(1)	1
S(16)	0.2953(3)	1/4	0.5450(2)	9(1)	1
S(17)	0.3265(4)	1/4	0.3303(2)	20(1)	1

表 3-2b. $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 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 $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$.

Sites	X	Y	Z	U(eq)	Occ
Pb(1)	0.4783(1)	1/4	0.6340(1)	26(1)	1
Pb(2)	0.5205(1)	1/4	0.8643(1)	25(1)	1
Pb(3)	0.1495(1)	1/4	0.6261(1)	23(1)	1
Pb(4)	0.8522(1)	1/4	0.8763(1)	21(1)	1
In(5)	0.3757(1)	1/4	0.9950(1)	9(1)	1
In(6)	0.6249(1)	1/4	0.5040(1)	9(1)	1
In(7)	0.1235(1)	1/4	0.4849(1)	10(1)	1
In(8)	0.8757(1)	1/4	0.0170(1)	10(1)	1
In(9)	0.9893(1)	1/4	0.2519(1)	19(1)	1
M(10)	0.6429(1)	1/4	0.2544(1)	34(1)	Ag/In:0.25/0.75
M(11)	0.3158(1)	1/4	0.2432(1)	43(1)	Ag/In:0.25/0.75
In(12)	0.8143(1)	1/4	0.6597(1)	10(1)	1
In(13)	0.1811(1)	1/4	0.8385(1)	10(1)	1
S(1)	0.0434(3)	1/4	0.3412(1)	11(1)	1
S(2)	0.6836(3)	1/4	0.3431(1)	12(1)	1
S(3)	0.8433(3)	1/4	0.7562(1)	21(1)	1
S(4)	0.2952(2)	1/4	0.5447(1)	8(1)	1
S(5)	0.9631(2)	1/4	0.1606(1)	11(1)	1
S(6)	0.6785(3)	1/4	0.1677(1)	12(1)	1
S(7)	0.1491(3)	1/4	0.7424(1)	15(1)	1
S(8)	0.7036(2)	1/4	0.9571(1)	8(1)	1
S(9)	0.5407(2)	1/4	0.0550(1)	8(1)	1
S(10)	0.4582(2)	1/4	0.4453(1)	8(1)	1
S(11)	0.7979(2)	1/4	0.5641(1)	9(1)	1
S(12)	0.2016(2)	1/4	0.9342(1)	9(1)	1
S(13)	0.3184(3)	1/4	0.1548(1)	12(1)	1
S(14)	0.0669(2)	1/4	0.0467(1)	8(1)	1
S(15)	0.5017(3)	1/4	0.7505(1)	31(1)	1
S(16)	0.9331(2)	1/4	0.4529(1)	8(1)	1
S(17)	0.3271(3)	1/4	0.3331(1)	14(1)	1

表 3-2c. Au_{0.5}Pb₄In_{8.5}S₁₇ 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 Au_{0.5}Pb₄In_{8.5}S₁₇.

Sites	X	Y	Z	U(eq)	Occ
Pb(1)	0.5218(1)	1/4	0.3657(1)	28(1)	1
Pb(2)	0.4787(1)	1/4	0.1363(1)	26(1)	1
Pb(3)	0.8491(1)	1/4	0.3728(1)	24(1)	1
Pb(4)	0.1453(1)	1/4	0.1234(1)	21(1)	1
In(5)	0.6240(1)	1/4	0.0050(1)	9(1)	1
In(6)	0.3752(1)	1/4	0.4965(1)	9(1)	1
In(7)	0.8765(1)	1/4	0.5142(1)	10(1)	1
In(8)	0.1246(1)	1/4	0.9823(1)	11(1)	1
In(9)	0.0054(1)	1/4	0.7486(1)	17(1)	1
Ma(10)	0.3279(2)	1/4	0.7429(1)	15(1)	Au/In:0.25/0.75
Mb(10)	0.3736(3)	1/4	0.7469(1)	11(1)	Au/In:0.25/0.75
In(11)	0.6798(1)	1/4	0.7568(1)	28(1)	1
In(12)	0.1856(1)	1/4	0.3409(1)	11(1)	1
In(13)	0.8191(1)	1/4	0.1625(1)	11(1)	1
S(1)	0.9541(2)	1/4	0.6587(1)	12(1)	1
S(2)	0.3180(2)	1/4	0.6581(1)	12(1)	1
S(3)	0.1606(3)	1/4	0.2438(1)	21(1)	1
S(4)	0.7043(2)	1/4	0.4545(1)	9(1)	1
S(5)	0.0360(2)	1/4	0.8400(1)	12(1)	1
S(6)	0.3214(2)	1/4	0.8301(1)	14(1)	1
S(7)	0.8591(3)	1/4	0.2579(1)	20(1)	1
S(8)	0.2929(2)	1/4	0.0424(1)	9(1)	1
S(9)	0.4596(2)	1/4	0.9446(1)	9(1)	1
S(10)	0.5418(2)	1/4	0.5547(1)	9(1)	1
S(11)	0.2027(2)	1/4	0.4369(1)	8(1)	1
S(12)	0.7974(2)	1/4	0.0665(1)	9(1)	1
S(13)	0.6835(2)	1/4	0.8457(1)	13(1)	1
S(14)	0.9333(2)	1/4	0.9537(1)	9(1)	1
S(15)	0.4868(4)	1/4	0.2485(1)	43(1)	1
S(16)	0.0664(2)	1/4	0.5475(1)	9(1)	1
S(17)	0.6728(2)	1/4	0.6665(1)	15(1)	1

表 3-3a. $\text{Cu}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_8\text{S}_{17}$ 的各原子之非均向熱參數。

	$u^{11} \cdot 10^3$	$u^{22} \cdot 10^3$	$u^{33} \cdot 10^3$	$u^{23} \cdot 10^3$	$u^{13} \cdot 10^3$	$u^{12} \cdot 10^3$
Pb(1)	35(1)	18(1)	34(1)	0	14(1)	0
Pb(2)	33(1)	19(1)	30(1)	0	9(1)	0
Pb(3)	28(1)	18(1)	22(1)	0	3(1)	0
Pb(4)	27(1)	19(1)	23(1)	0	4(1)	0
In(5)	7(1)	10(1)	14(1)	0	2(1)	0
In(6)	7(1)	12(1)	15(1)	0	0(1)	0
In(7)	8(1)	10(1)	13(1)	0	2(1)	0
In(8)	7(1)	13(1)	15(1)	0	1(1)	0
In(9)	45(1)	23(1)	9(1)	0	-11(1)	0
In(12)	12(1)	12(1)	8(1)	0	2(1)	0
In(13)	14(1)	12(1)	7(1)	0	2(1)	0
S(1)	18(2)	16(2)	9(2)	0	3(2)	0
S(2)	18(2)	10(2)	12(2)	0	0(2)	0
S(3)	34(3)	14(2)	11(2)	0	5(2)	0
S(4)	11(2)	11(2)	7(2)	0	0(1)	0
S(5)	16(2)	13(2)	7(2)	0	6(2)	0
S(6)	15(2)	14(2)	18(2)	0	-2(2)	0
S(7)	22(2)	13(2)	11(2)	0	5(2)	0
S(8)	9(2)	9(2)	11(2)	0	4(1)	0
S(9)	7(2)	11(2)	10(2)	0	2(1)	0
S(10)	8(2)	14(2)	9(2)	0	1(1)	0
S(11)	6(2)	12(2)	9(2)	0	1(1)	0
S(12)	6(2)	14(2)	7(2)	0	1(1)	0
S(13)	16(2)	12(2)	14(2)	0	-1(2)	0
S(14)	5(2)	12(2)	12(2)	0	0(1)	0
S(15)	34(3)	21(2)	18(2)	0	3(2)	0
S(16)	8(2)	8(2)	10(2)	0	4(1)	0
S(17)	18(2)	17(3)	25(2)	0	1(2)	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 3-3b. $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_8\text{S}_{17}$ 的各原子之非均向熱參數。

	$u^{11} \cdot 10^3$	$u^{22} \cdot 10^3$	$u^{33} \cdot 10^3$	$u^{23} \cdot 10^3$	$u^{13} \cdot 10^3$	$u^{12} \cdot 10^3$
Pb(1)	31(1)	18(1)	30(1)	0	12(1)	0
Pb(2)	30(1)	17(1)	28(1)	0	10(1)	0
Pb(3)	31(1)	18(1)	19(1)	0	2(1)	0
Pb(4)	26(1)	18(1)	19(1)	0	1(1)	0
In(5)	8(1)	8(1)	10(1)	0	1(1)	0
In(6)	8(1)	8(1)	10(1)	0	1(1)	0
In(7)	7(1)	10(1)	12(1)	0	0(1)	0
In(8)	7(1)	11(1)	12(1)	0	0(1)	0
In(9)	30(1)	20(1)	7(1)	0	-7(1)	0
Ag(10)	69(1)	26(1)	8(1)	0	9(1)	0
In(10)	69(1)	26(1)	8(1)	0	9(1)	0
Ag(11)	84(1)	37(1)	8(1)	0	11(1)	0
In(11)	84(1)	37(1)	8(1)	0	11(1)	0
In(12)	13(1)	11(1)	6(1)	0	1(1)	0
In(13)	14(1)	11(1)	6(1)	0	0(1)	0
S(1)	14(1)	13(2)	7(1)	0	-1(1)	0
S(2)	16(2)	11(2)	9(2)	0	-1(1)	0
S(3)	40(2)	15(2)	6(2)	0	3(1)	0
S(4)	9(1)	8(1)	7(1)	0	1(1)	0
S(5)	13(1)	12(2)	9(2)	0	4(1)	0
S(6)	13(1)	15(2)	8(2)	0	2(1)	0
S(7)	27(2)	13(2)	4(1)	0	5(1)	0
S(8)	10(1)	8(1)	6(1)	0	1(1)	0
S(9)	9(1)	8(1)	6(1)	0	0(1)	0
S(10)	8(1)	8(1)	7(1)	0	0(1)	0
S(11)	10(1)	13(2)	3(1)	0	0(1)	0
S(12)	9(1)	15(2)	1(1)	0	-1(1)	0
S(13)	16(2)	12(2)	7(1)	0	2(1)	0
S(14)	6(1)	9(1)	8(1)	0	-2(1)	0
S(15)	63(4)	21(2)	12(2)	0	10(2)	0
S(16)	7(1)	9(1)	8(1)	0	-2(1)	0
S(17)	16(2)	17(2)	10(2)	0	0(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 3-3c. $\text{Au}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.67}\text{S}_{17}$ 的各原子之非均向熱參數。

	$u^{11} \cdot 10^3$	$u^{22} \cdot 10^3$	$u^{33} \cdot 10^3$	$u^{23} \cdot 10^3$	$u^{13} \cdot 10^3$	$u^{12} \cdot 10^3$
Pb(1)	27(1)	19(1)	39(1)	0	12(1)	0
Pb(2)	29(1)	18(1)	34(1)	0	11(1)	0
Pb(3)	31(1)	19(1)	22(1)	0	5(1)	0
Pb(4)	25(1)	18(1)	19(1)	0	1(1)	0
In(5)	7(1)	10(1)	11(1)	0	1(1)	0
In(6)	7(1)	10(1)	11(1)	0	1(1)	0
In(7)	7(1)	12(1)	12(1)	0	0(1)	0
In(8)	6(1)	12(1)	14(1)	0	0(1)	0
In(9)	24(1)	19(1)	7(1)	0	-5(1)	0
In(11)	45(1)	33(1)	7(1)	0	6(1)	0
In(12)	14(1)	12(1)	7(1)	0	1(1)	0
In(13)	14(1)	13(1)	7(1)	0	0(1)	0
S(1)	19(1)	14(1)	4(1)	0	0(1)	0
S(2)	14(1)	13(1)	10(1)	0	1(1)	0
S(3)	38(2)	16(1)	9(1)	0	2(1)	0
S(4)	9(1)	10(1)	7(1)	0	2(1)	0
S(5)	16(1)	14(1)	6(1)	0	3(1)	0
S(6)	14(1)	15(1)	13(1)	0	-1(1)	0
S(7)	39(2)	15(1)	7(1)	0	3(1)	0
S(8)	9(1)	9(1)	9(1)	0	4(1)	0
S(9)	8(1)	12(1)	7(1)	0	1(1)	0
S(10)	7(1)	11(1)	8(1)	0	1(1)	0
S(11)	9(1)	14(1)	3(1)	0	1(1)	0
S(12)	8(1)	14(1)	6(1)	0	0(1)	0
S(13)	16(1)	12(1)	9(1)	0	1(1)	0
S(14)	8(1)	13(1)	6(1)	0	2(1)	0
S(15)	95(4)	22(2)	14(2)	0	9(2)	0
S(16)	7(1)	13(1)	7(1)	0	1(1)	0
S(17)	17(1)	14(1)	12(1)	0	-2(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 3-4a. 選擇的 $\text{Cu}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 化合物中各陰陽離子的鍵長(Å)

Pb(1)-S(2)×2	2.930(4)	In(8)-S(12) ×2	2.601(3)
Pb(1)-S(4) ×2	3.063(3)	In(8)-S(14) ×2	2.727(3)
Pb(2)-S(9) ×2	3.088(3)	In(8)-S(14)	2.503(4)
Pb(2)-S(13) ×2	2.890(4)	In(9)-S(1)	2.479(4)
Pb(2)-S(15)	3.110(5)	In(9)-S(3) ×2	2.829(4)
Pb(3)-S(2) ×2	2.959(4)	In(9)-S(5)	2.496(4)
Pb(3)-S(11) ×2	3.034(3)	In(9)-S(7) ×2	2.673(4)
Pb(3)-S(16)	3.008(4)	M(10)-S(2)	2.456(5)
Pb(4)-S(8)	2.992(4)	M(10)-S(6)	2.427(5)
Pb(4)-S(13) ×2	2.977(4)	M(10)-S(15) ×2	2.569(4)
Pb(4)-S(14) ×2	3.011(3)	M(11)-S(3) ×2	2.670(5)
In(5)-S(8) ×2	2.609(3)	M(11)-S(13)	2.356(5)
In(5)-S(9) ×2	2.648(3)	M(11)-S(17)	2.405(6)
In(5)-S(9)	2.557(4)	In(12)-S(1) ×2	2.667(3)
In(5)-S(12)	2.639(4)	In(12)-S(3)	2.646(5)
In(6)-S(10) ×2	2.602(3)	In(12)-S(10)	2.613(4)
In(6)-S(11) ×2	2.710(3)	In(12)-S(17) ×2	2.662(4)
In(6)-S(11)	2.502(4)	In(13)-S(5) ×2	2.665(3)
In(6)-S(16)	2.619(4)	In(13)-S(6) ×2	2.648(3)
In(7)-S(4) ×2	2.661(3)	In(13)-S(7)	2.644(5)
In(7)-S(4)	2.556(4)	In(13)-S(12)	2.618(4)
In(7)-S(10)	2.637(4)		
In(7)-S(16) ×2	2.604(3)		
In(8)-S(8)	2.609(4)		

表 3-4b. 選擇的 $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 化合物中各陰陽離子的鍵長(Å)

Pb(1)-S(2)×2	2.925(3)	In(8)-S(8)	2.602(3)
Pb(1)-S(10)×2	3.068(2)	In(8)-S(12) ×2	2.591(2)
Pb(2)-S(9) ×2	3.087(2)	In(8)-S(14) ×2	2.748(2)
Pb(2)-S(13) ×2	2.892(2)	In(8)-S(14)	2.494(3)
Pb(2)-S(15)	3.118(3)	In(9)-S(1)	2.495(3)
Pb(3)-S(2) ×2	2.945(3)	In(9)-S(3) ×2	2.894(3)
Pb(3)-S(4)	3.003(3)	In(9)-S(5)	2.504(3)
Pb(3)-S(16) ×2	3.036(2)	In(9)-S(7) ×2	2.627(3)
Pb(4)-S(8)	2.992(3)	M(10)-S(2)	2.452(3)
Pb(4)-S(13) ×2	2.979(3)	M(10)-S(6)	2.455(3)
Pb(4)-S(14) ×2	2.993(2)	M(10)-S(15) ×2	2.664(3)
In(5)-S(8) ×2	2.604(2)	M(11)-S(3) ×2	2.798(3)
In(5)-S(9) ×2	2.644(2)	M(11)-S(13)	2.430(3)
In(5)-S(9)	2.559(3)	M(11)-S(17)	2.462(4)
In(5)-S(12)	2.662(3)	In(12)-S(1)	2.648(2)
In(6)-S(4) ×2	2.604(2)	In(12)-S(3)	2.649(4)
In(6)-S(10) ×2	2.653(2)	In(12)-S(11) ×2	2.617(3)
In(6)-S(10)	2.555(3)	In(12)-S(17) ×2	2.657(2)
In(6)-S(11)	2.641(3)	In(13)-S(5) ×2	2.665(2)
In(7)-S(4)	2.623(3)	In(13)-S(6) ×2	2.645(2)
In(7)-S(11) ×2	2.601(2)	In(13)-S(7)	2.639(4)
In(7)-S(16) ×2	2.717(2)	In(13)-S(12)	2.623(3)
In(7)-S(16)	2.501(3)		

表 3-4c. 選擇 $\text{Au}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 化合物中各陰陽離子的鍵長(Å)

Pb(1)-S(2) ×2	2.920(2)	In(8)-S(12) ×2	2.5944(18)
Pb(1)-S(10) ×2	2.920(2)	In(8)-S(14) ×2	2.7495(19)
Pb(2)-S(9) ×2	3.090(2)	In(8)-S(14)	2.495(3)
Pb(2)-S(13) ×2	2.899(2)	In(9)-S(1)	2.496(3)
Pb(2)-S(15)	3.063(3)	In(9)-S(3) ×2	2.884(3)
Pb(3)-S(2) ×2	2.952(2)	In(9)-S(5)	2.500(3)
Pb(3)-S(4)	2.999(3)	In(9)-S(7) ×2	2.609(2)
Pb(3)-S(16) ×2	3.051(2)	M(10)-S(2)	2.313(3)
Pb(4)-S(8)	3.010(3)	M(10)-S(6)	2.396(3)
Pb(4)-S(13) ×2	2.988(2)	In(10)-S(3) ×2	2.806(3)
Pb(4)-S(14) ×2	2.982(2)	In(11)-S(13) ×2	2.429(3)
In(5)-S(8) ×2	2.6011(18)	In(11)-S(15)	2.866(4)
In(5)-S(9) ×2	2.6474(18)	In(11)-S(17)	2.466(3)
In(5)-S(9)	2.563(3)	In(12)-S(1) ×2	2.629(2)
In(5)-S(12)	2.667(3)	In(12)-S(3)	2.653(3)
In(6)-S(4) ×2	2.6059(18)	In(12)-S(11)	2.618(3)
In(6)-S(10) ×2	2.6567(18)	In(12)-S(17) ×2	2.663(2)
In(6)-S(10)	2.551(3)	In(13)-S(5) ×2	2.679(2)
In(6)-S(11)	2.630(3)	In(13)-S(6) ×2	2.654(2)
In(7)-S(4)	2.630(3)	In(13)-S(7)	2.621(3)
In(7)-S(11) ×2	2.6015(18)	In(13)-S(12)	2.618(3)
In(7)-S(16)	2.7068(19)		
In(7)-S(16) ×2	2.513(3)		
In(8)-S(8)	2.595(3)		

3.4.2 合成與純化

以 Ag: Pb: In: S=0.5: 4: 8.5: 17 的莫耳比例進行純化實驗，就可以得到 $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 化合物的純相(見圖 3-1)，含 Cu 與 Au 的化合物也可以利用相同合成比例得到純相，並且從元素分析可以判斷出三種待測晶體中各有 M (M=Cu 或 Ag)、Pb、In 和 S 元素的存在，至於 Au 與 Pb 的能量激發位置重疊，並沒有辦法區分。

至於 Se 與 Ag 或 Se 與 Au 的相關合成反應，結果都與前面章節有類似的 X-ray 繞射圖譜，可是並沒有晶體生成，但是 Cu 與 Se 的反應系統則都形成已知產物。另外試著合成 Te 的系統則都失敗(主產物是 PbTe 與 M-In-Te, M=Cu, Ag, Au 的混合物)。

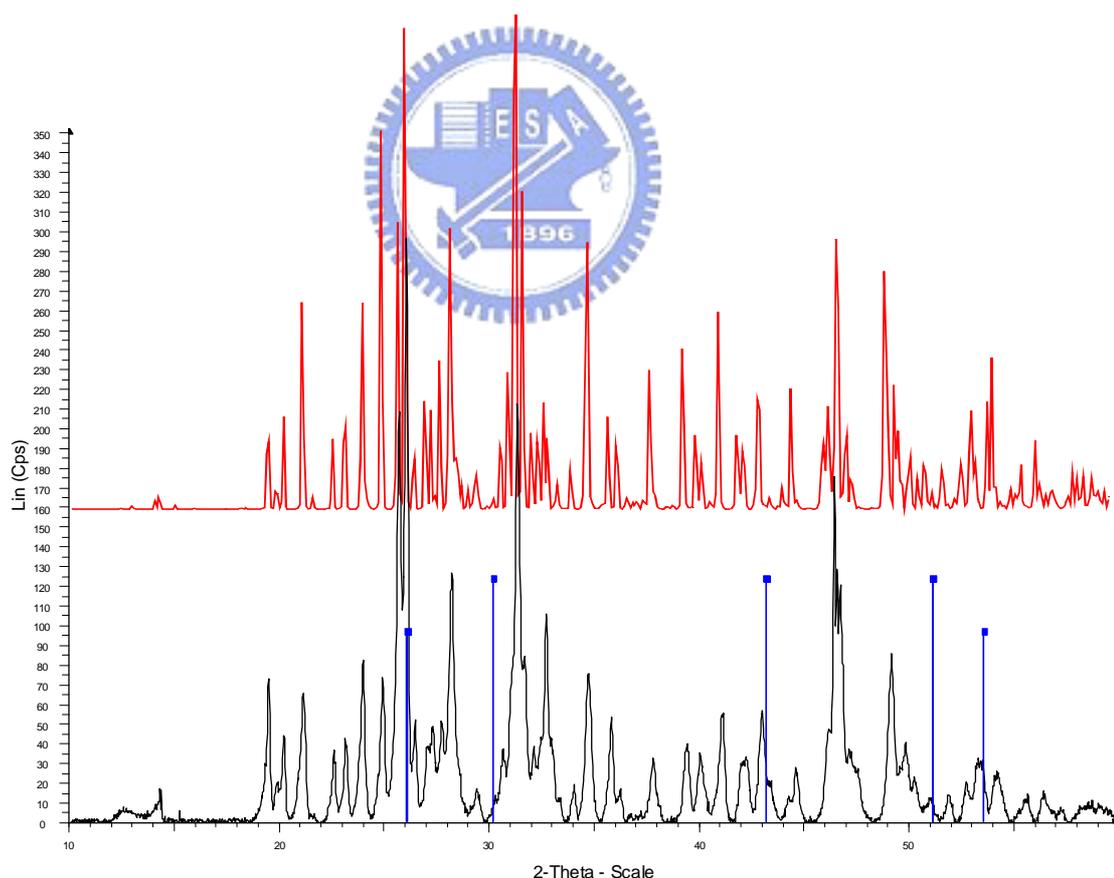


圖 3-1. $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 的 X-Ray 粉末繞射圖，紅色代表理論計算圖(GSAS)，黑色則是實驗圖，藍色繞射位置是主要雜相，PbS。

此外於合成實驗中還進一步探討微量過渡元素(Cu, Ag, Au)在此系統扮演的角色，我們以 Pb: In: S=4: 9: 17 與 Pb: In: S=4: 8.67: 17 的莫耳比例在與前述的相同合成條件下進行反應，觀察若沒有過渡元素參與燒結是否亦能夠得到某三元系統(Pb-In-S)與標題化合物擁有一樣的結構，但是比較圖 3-2 的粉末繞射圖後，明顯看出在相同反應條件下，結果得到的是兩種完全不同的產物，只以三種元素(Pb, In 與 S)合成的產物大多是 Pb-In-S 混合的已知相(主要是 orthorhombic 的 $\text{Pb}_4\text{In}_9\text{S}_{17}$)。而且在 M: Pb: In: S=0.5: 4: 8.5: 17(M=Cu, Ag, Au)的產物裡也沒有發現 Cu、Ag 或是 Au (Ag: 乳白色粉末，Cu: 橘色顆粒，Au: 金色片狀)殘留，所以過渡元素是不可缺少的反應物，且是成功地將已知的三元相 orthorhombic phase 的 $\text{Pb}_4\text{In}_9\text{S}_{17}$ 轉變成能量更穩定的四元 monoclinic phase 的 $\text{M}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_8\text{S}_{17}$ (M=Cu, Ag, Au)。

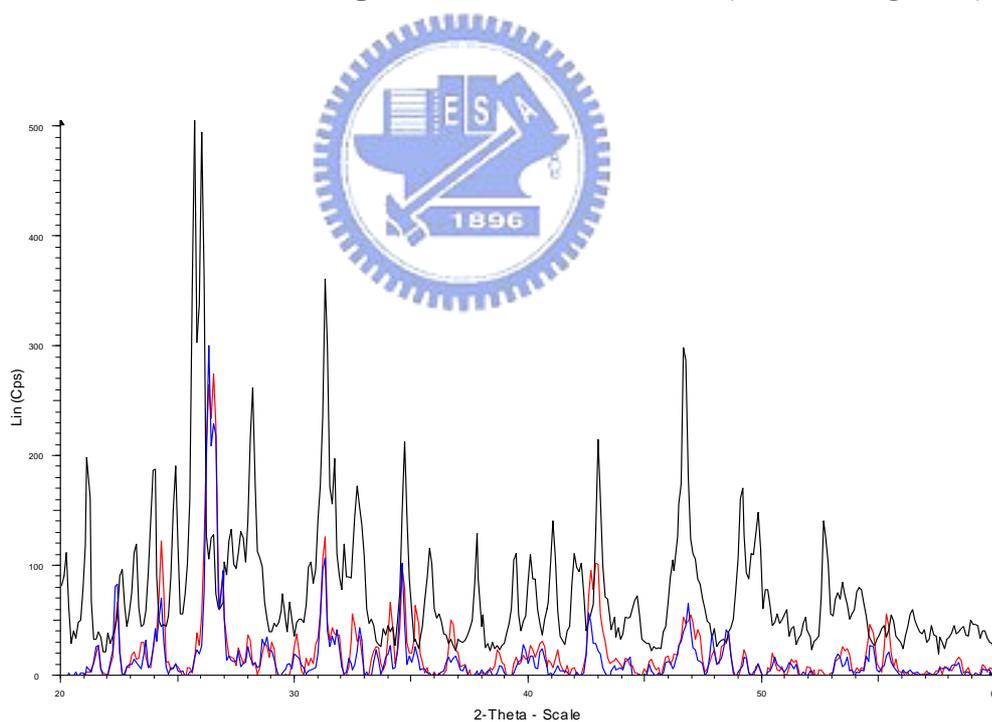


圖 3-2. X-Ray 繞射圖譜。藍色表示合成比例是 $\text{Pb}_4\text{In}_{8.67}\text{S}_{17}$ ，紅色代表 $\text{Pb}_4\text{In}_9\text{S}_{17}$ 、黑色則為 $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 。

3.4.3 熱分析(DTA/TGA)

圖 3-3 是 $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 的熱分析圖。由 DTA 曲線可見 $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 在 806°C (1)、 842°C (2)、 865°C (3)與 893°C (4)有熱分解與相變化發生，TGA 曲線則見在 795°C 開始有明顯的質量損失，直到 842°C 重量才沒有繼續減少，所以 795°C 是分解溫度。為了確定實驗樣品分解成何種產物，於是將純化後的 $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 裝入真空狀態的石英管並置於管狀爐加熱到 830°C 高溫反應，可見石英管分成管頂與管底二個部位聚集分解物，把聚集在這二個不同位置的分解物做 X-Ray 粉末繞射分析後，發現 S 與少量 PbS 聚集在管子頂端，管底部位的分解物 X-ray 繞射圖則主要是 $\text{Pb}_4\text{In}_9\text{S}_{17}$ (orthorhombic phase)與 $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 的混合相。所以合理推測在溫度 1 狀態下元素 S 與少量 PbS 產生氣化損失，並且主要分解成 PbS、S、 $\text{Pb}_4\text{In}_9\text{S}_{17}$ (orthorhombic)與 $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ ，而且溫度 3,4 很有可能是 $\text{Pb}_4\text{In}_9\text{S}_{17}$ (orthorhombic)或 $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 的相變化溫度。

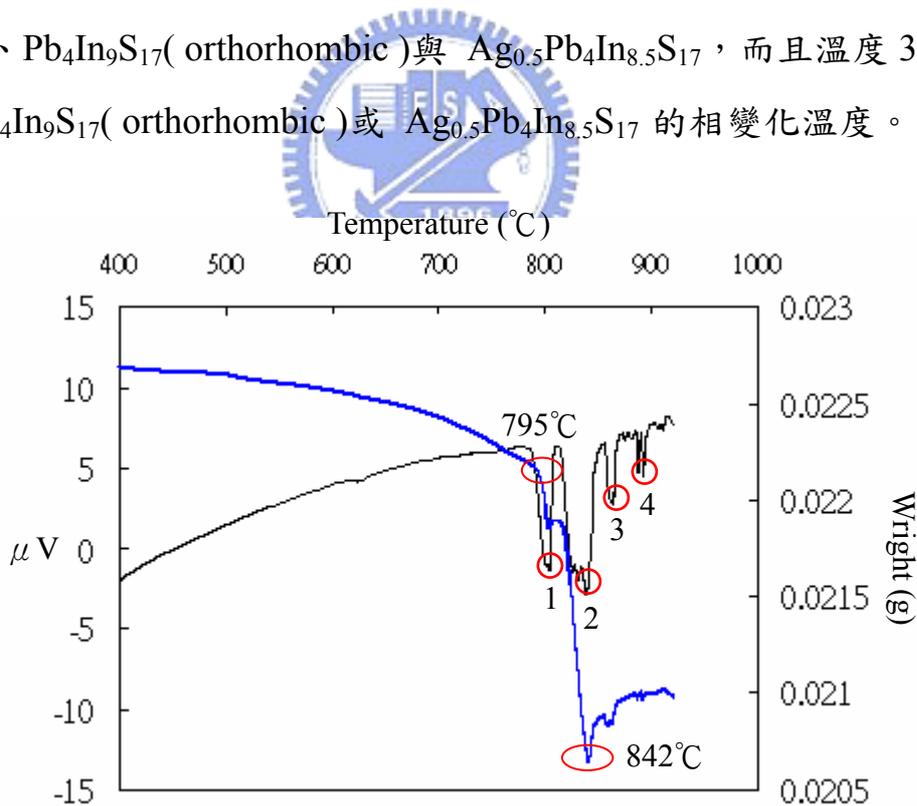


圖 3-3. $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 的 DTA(黑色曲線)與 TGA(藍色曲線)熱分析變化圖。

3.4.4 結構描述

從晶體數據可知， $\text{Cu}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 的體積小於 $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 與 $\text{Au}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ ，這是因為 Cu 的共價半徑小於 Ag 與 Au 的關係。 $\text{TM}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ (TM=Cu, Ag, Au) 三種化合物都有相同的晶體構造，因此將討論重點放在 $\text{Cu}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 上。圖 3-4a 是 $\text{Cu}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 的晶體結構圖，此結構並沒有金屬與金屬鍵及 Se-Se 鍵結，所以 Cu、Pb、In 與 S 的氧化態分別是 1+、2+、3+ 和 2-。沿著 [010] 方向，此晶體結構包含了兩種不同類層狀的單元構造，第一種由 InS_6 八面體構成些微變形的 CdI_2 -type 結構(見圖 3-4 的區塊 A)，當中的每一個 In 原子(In5-In8)均處於六配位的環境，其 In-S 的鍵長分佈從 2.50Å 到 2.73Å^{18,19}，平均鍵長等於 2.62(6) Å，見圖 3-5a。

另一種單元構造則屬於 NaCl(100)-type，見圖 3-4、區塊 B。相較於完美的 NaCl 結構，區塊 B 是屬於扭曲度很大的 NaCl-type 排列。區塊 B 中的 Pb 原子都被八個 S 原子包圍，根據合理的凡得瓦力²⁰鍵結模式可以把此區塊的 Pb 原子分成五鍵結(Pb1, Pb2, Pb4)與六鍵結(Pb3，見圖 3-5b)，但是 Pb-S 的鍵長分佈由 2.89Å 到 3.11Å^{21,22}，平均為 3.00(6)Å，所以這四個 Pb 原子比較傾向八配位分佈。雖然 Pb^{2+} 的 $6s^2$ 電子都有所謂的 Inert pair effect，但是觀察 Pb-S 的鍵長變化，都沒有發現明顯的 lone-pair electron 效應。至於區塊 B 的 In/Cu 混合佔據的金屬位置 M10 與 M11(M:原子位置)則屬於四配位模式，M10-S 與 M11-S 的鍵長分佈由 2.36Å 到 2.67Å，類似前述的(Cu/In)-S 鍵長可以在相關文獻²³中找到。M10-S 的鍵長為四短: 2.569(4)Å×2, 2.427(5)Å 與 2.456(5) Å、兩長: 3.323(4)Å×2，至於 M11-S 則相反，其鍵長為 2.356(5)Å, 2.405(6)Å, 2.670(5)Å×2 與 3.207(1)Å×2(二短，二中與二較長鍵)，前者有類似結構限制而產生如 Jahn-Teller effect 導致的形變，像是 CdBi_2S_4 ²⁴ 等。另外這二混合填佔位置會有振動現象，但是被 Ag

佔據時則沒有，推測應該是 Cu 原子的凡得瓦半徑小於 Ag 原子，所以當 Cu 填佔於此二位置時，原子體積不夠大便會有足夠空間產生振動。但是對 $\text{Au}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 來說，此區塊的 M10 與 M11(M:原子位置)則分別被 Au/In 混合佔據(Au 約 30%) 與 In 完全填佔，而且 M10 與 In11 的環境反變成六配位，而且 M10 也有振動現象，推測此原因是 M10 與 M11 的周圍結構形成後，M11-S 的鍵距對 Au^+ 來說太短，與 In^{3+} 相較下，比較容易讓 In^{3+} 佔據(Au^+ 離子半徑等於 $1.37 \text{ \AA} > \text{In}^{3+}=0.8 \text{ \AA}^{25}$);M10-S 則有四個較長的鍵距(約 $3.06 \text{ \AA} \times 4$)，反而容易讓 Au^+ 填佔，而且有足夠的距離供 Au 原子產生震動，見圖 3-5c，所以這是 $\text{Au}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 與 $\text{Cu}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ ， $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 在結構上較顯著的差異。

區塊 B 的 In9、In12 與 In13 則被六個 S 原子包圍，屬於六配位環境，鍵長分佈從 2.48 \AA 到 2.83 \AA^{12} ，見圖 3-5a。從 [010] 方向綜觀整個 $\text{Cu}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 晶體構造(圖 3-4)，區塊 A 與區塊 B 二階梯層狀單元結構平行於 *b* 軸，且沿著 *c* 軸交錯排列形成無限延伸的堆疊，兩者間還透過完全填佔的 Pb 與 In 原子，及混合佔據的 In/Cu 相接形成三維結構。此外區塊 B 的 In 原子扭曲的方向非完全一致，從圖 3-4 可知其扭曲方向是一排向右，另一排向左，彼此以交叉方式變化。在許多發表的固態化合物裡，也發現得到有上述二單元結構存在^{26, 27}。

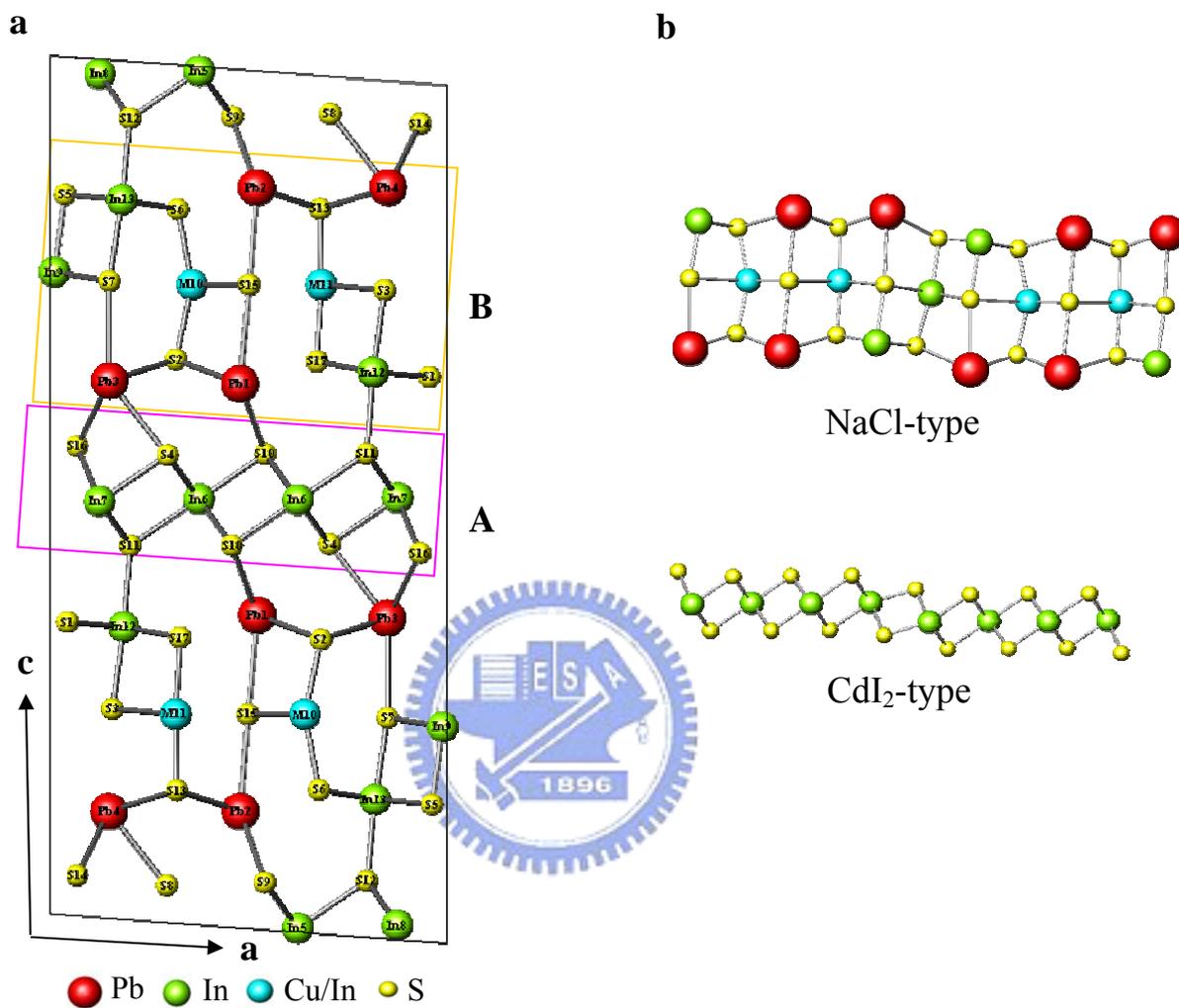


圖 3-4. a.沿 $[010]$ 方向投影， $\text{Cu}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 的晶體結構圖，Cu 原子有震動現象。
 b.將結構中所有 Pb-S，Cu-S 與 In-S 連接起來，可見二種 NaCl-type 與 CdI₂-type 層狀結構堆疊排列。

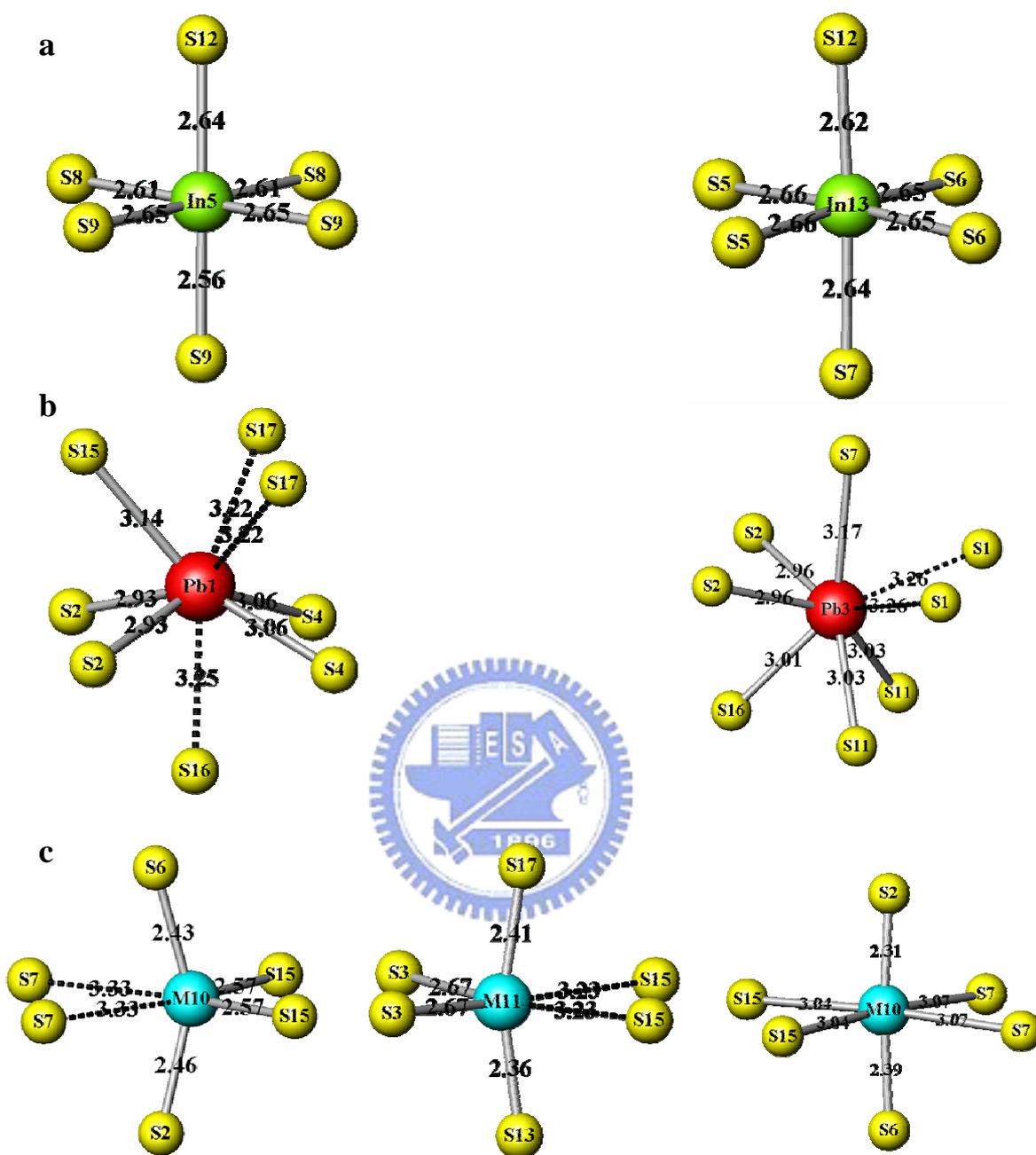


圖 3-5. a.以 In5 及 In13 代表區塊 A 與 B 的 In 環境。b.以 Pb1 與 Pb3 代表五鍵結與六鍵結的 Pb 環境。c.左、中二圖是四配位的 Cu10 與 Cu11，但 Au10(右圖)則是六配位，都有振動現象。

尋找 Pb-In-S 系統的相關化合物文獻，可以發現二種不同的 $Pb_4In_9S_{17}$ (monoclinic 與 orthorhombic phases)^{28, 29}， $Pb_4In_9S_{17}$ (mono.) 是黑色針狀晶體，與本文探討的 $M_{0.5}Pb_4In_{8.5}S_{17}$ (M=Cu, Ag, Au) 有相同的晶胞常數，不過空間群沒有確定，而且也無晶體結構。從合成反應來看，文獻的三

元 monoclinic phase 是在 900°C 高溫下急速冷卻的產物，所以 $\text{Pb}_4\text{In}_9\text{S}_{17}$ (mono.) 是屬於高溫的次穩態 (metastable phase)，但是我們採取與第四個過渡元素 (Cu, Ag 與 Au) 參與反應，會讓整體結構能量更穩定，使原本非穩定的三元 $\text{Pb}_4\text{In}_9\text{S}_{17}$ (mono.) 系統變成從高溫緩慢降溫就能夠穩定存在的四元 $\text{M}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 系統。另一種 $\text{Pb}_4\text{In}_9\text{S}_{17}$ (ortho.)，空間群是 $Pbam$ ，與 $\text{M}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 擁有相同原子數的化學式，若不管鍵長大小將所有的 In 與 S 原子相連，以 InS_6 polyhedra 的形式來比較結構 (見圖 3-6)，那麼對於 $\text{Pb}_4\text{In}_9\text{S}_{17}$ (ortho.) 來說，其每一個 InS_6 八面體均沿著 $[001]$ 方向彼此以共邊方式相連形成扭曲的長鏈，兩長鏈末端並靠 InS_6 八面體以共角方式相接，這些長鏈還平行於 z 軸形成皺摺堆疊，並且透過 Pb 原子將皺摺層連接起來，但是 $\text{M}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 就不相同了。從 $\text{M}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 的 $[010]$ 方向觀察兩者結構上的差異，其 InS_6 八面體沿著 a 軸形成規則沒有彎曲變化的長條鏈，兩長鏈之間利用全填滿的 Pb 與 (M/In) (M: 25%, In: 75%) 相繫，並且順著 c 軸無限延伸。

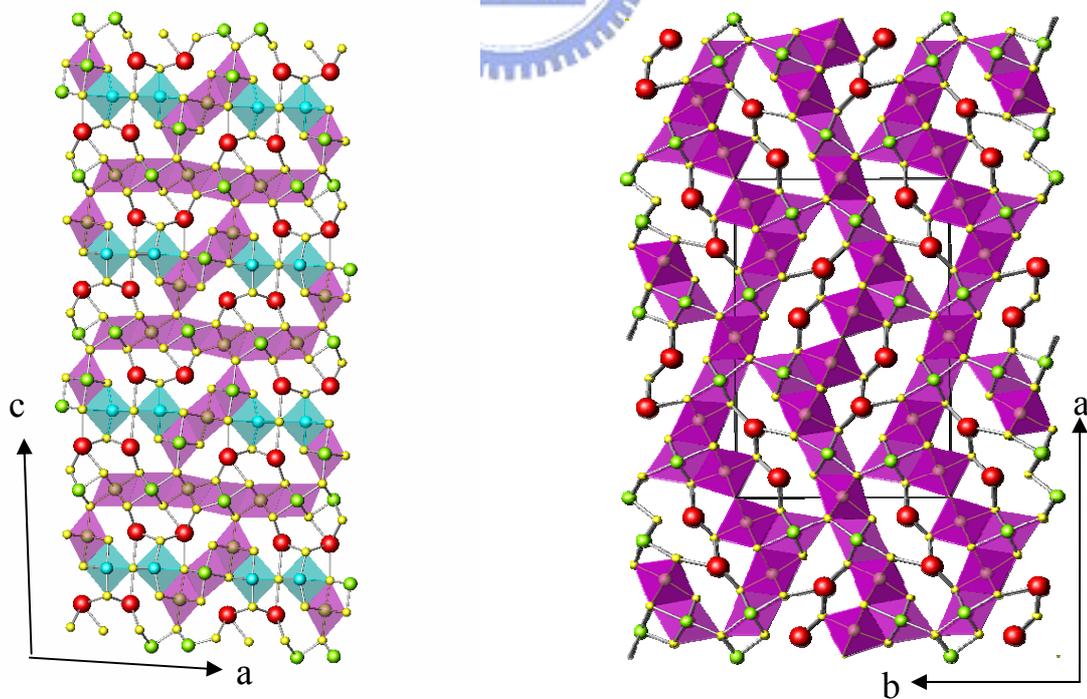


圖 3-6. 以 InS_6 polyhedra 方式比較 $\text{M}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ (M=Cu, Ag, Au) (左圖) 與 $\text{Pb}_4\text{In}_9\text{S}_{17}$ (ortho.) (右圖) 二結構差異。

將 $(M_xIn_{1-x})Pb_4In_8X_{17}$ ($M=Mn, Fe, Cu, Ag, Au; X=S, Se; x=0.5, 1$) 結構一起用 SHELX 軟體把陰陽離子的相對位置作適當編號後，發現雖然 S 系統或是 Se 系統的結構都相同，但是不同的過渡元素會造成相異的填佔位置。在 Mn 與 Fe 的系統中，原本過渡元素填佔的位置在 M12 與 M13 (M 表原子位置)，屬於六配位環境，可是換成 Cu、Ag 與 Au 後，過渡元素就換到 M10 與 M11 位置，並且變成四配位模式，推測此種現象可能與 d 軌域的電子結構有關，因為 M10 與 M11 是變形的四面體中心，所以當 d 軌域的價殼層是全填滿的過渡元素比較喜歡佔據於此。由此特殊現象，或許我們可以藉著不同過渡元素與不同陰離子組合搭配來產生特殊的物理性質。

3.4.5 UV 反射光譜與電阻率

$M_{0.5}Pb_4In_{8.5}S_{17}$ ($M=Cu, Ag, Au$) 三種化合物在紫外光區會將部份入射光能量吸收。圖 3-7 得知 $Cu_{0.5}Pb_4In_{8.5}S_{17}$ 、 $Ag_{0.5}Pb_4In_{8.5}S_{17}$ 與 $Au_{0.5}Pb_4In_8S_{17}$ 的能隙都約 1.4eV 左右，所以隨著系統過渡元素的原子序增大，能隙在巨觀上並沒有逐漸減小，只在吸收度有些微差異。

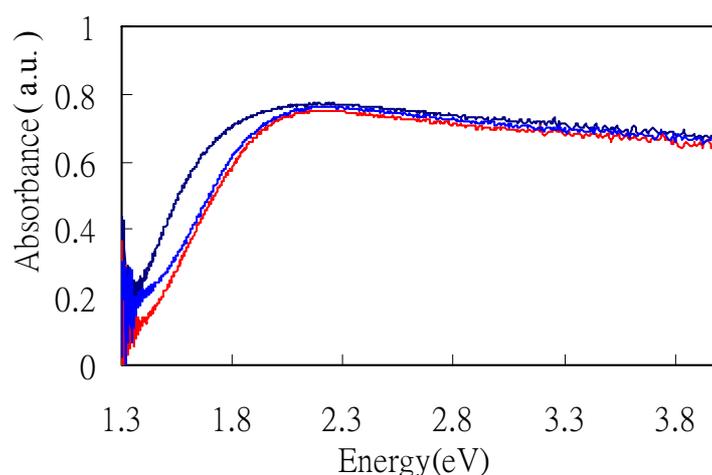


圖 3-7. 室溫下，粉末的 $Cu_{0.5}Pb_4In_{8.5}S_{17}$ (黑色曲線)、 $Ag_{0.5}Pb_4In_{8.5}S_{17}$ (紅色曲線) 與 $Au_{0.5}Pb_4In_8S_{17}$ (藍色曲線) 三種化合物的反射光譜圖。

三用電表在室溫下都測不出三種化合物的電阻大小。以四點探針法在測量變溫電阻實驗中，在 323K 下， $\text{Cu}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 的電阻值大約有 $9.79 \times 10^6 \Omega$ ， $\text{Au}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ 則是 $4.20 \times 10^6 \Omega$ ，這些電阻值都介於大電阻半導體與絕緣體之間（ $10^5 \sim 10^{12} \Omega$ ），而且儀器會因為電阻過大造成測得的電壓值不穩，甚至是量測不到，所以此系統屬於極大電阻的半導體材料，不過導電性有隨著過渡元素原子序增加而變好的趨勢，但是變化不大。



3.5 結論

在 M-Pb-In-S (M=過渡元素)系統中，我們成功合成了純的 monoclinic phase 的四元化合物， $M_{0.5}Pb_4In_{8.5}S_{17}$ (M=Cu, Ag, Au)，同時探討了晶體的結構，熱分析，還有反射光譜與電阻率。此系統的化合物雖然是在 900°C 下反應生成，但是卻在 795°C 就產生分解，不過原本在高溫才存在的三元 monoclinic phase 的 $Pb_4In_9S_{17}$ ，透過與第四個元素 Cu、Ag 或 Au 元素互相反應後，便可以利用緩慢降溫的方式獲得四元的新結構材料。這三種材料的空間群都是 $P2_1/m$ ，沿著 [010] 方向，結構是由一層 NaCl-type 與一層 CdI_2 -type 的單元結構順 c 軸交互堆疊排列，其中 Cu 或 Ag 填於原子 10 與 11 位置，比例各為 25%，都是四配位，但是 Au 則只佔據原子 10 的位置(比例約 30%)，變成六配位環境。三者都有大的電阻率，而且從 UV 反射光譜測得的 band gap 皆在 1.4eV 左右，從這兩種物理性質的結果都表示 $M_{0.5}Pb_4In_{8.5}S_{17}$ (M=Cu, Ag, Au)三種化合物皆屬於大電阻的半導體材料，而且熱電效應不佳。



3.6 參考文獻

1. H.Horiuchi, B. J. W., *Can. Miner.* **1977**, *15*, 527 (ICSD).
2. E.Makovicky; S.Karup-Moller, *Can. Miner.* **1986**, *24*, 21-25. (ICSD)
3. T, S.; Nowacki W, *Z. Kristallogr.* **1974**, *140*, 114-136. (ICSD)
4. Makovicky, E.; Balic-Zunic, T.; Karanovic, L.; Poleti, D.; Prsek, J., *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Monatshefte* **2004**, *2*, 49-67.
5. Lukaszewicz, K.; Pietraszko, A.; Stepien-Damm, J.; Kajokas, A.; Grigas, J.; Drulis, H., *J. Solid State Chem.* **2001**, *162*, 79-83.
6. Leone, P.; Le Leuch, L. M.; Palvadeau, P.; Molinie, P.; Moelo, Y., *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 771-776.
7. BALLMAN, A. A.; BYER, R. L.; EIMERL, D.; FEIGELSON, R. S.; FELDMAN, B. J.; GOLDBERG, L. S.; MENYUK, N.; TANG, C. L., *Appl. Opt.* **1987**, *26*, 224-227.
8. Finlayson, N.; Banyai, W. C.; Seaton, C. T.; Stegeman, G. I., *J. Opt. Soc. Am. B* **1989**, *6*, 675-684.
9. Mutka, H.; Payen, C.; Molinie, P.; Eccleston, R. S., *Physica B* **1995**, *213*, 170-172.
10. Yu, J. H.; Joo, J.; Park, H. M.; Baik, S. I.; Kim, Y. W.; Kim, S. C.; Hyeon, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5662-5670.
11. Chung, D. Y.; Hogan, T. P.; Rocci-Lane, M.; Brazis, P.; Ireland, J. R.; Kannewurf, C. R.; Bastea, M.; Uher, C.; Kanatzidis, M. G., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6414-6428.
12. Choi, K. S.; Chung, D. Y.; Mrotzek, A.; Brazis, P.; Kannewurf, C. R.; Uher, C.; Chen, W.; Hogan, T.; Kanatzidis, M. G., *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 756-764.
13. 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.
14. Phosphor Research Society; editorial committee co-chairs Shigeo Shionoya, W. M. Y. m. T. H. e. a., *Phosphor handbook*. Boca Raton, FL: CRC Press, c1999.
15. SAINT Version 4; Siemens Analytical X-ray Instruments Inc.: Madison, WI. **1995**.
16. Sheldrick, G. M. SADABS; Institut fur Anorganische Chemie der Universitat Gottingen: Gottingen; the computer program is used by Siemens CCD diffractometers.
17. Sheldrick, G. M. SHELXL-97; Institut fur Anorganische Chemie der Universitat Gottingen: Gottingen. **1993**.
18. Kramer, V., *Acta Cryst. C* **1986**, *42*, 1089-1091.
19. V, K.; Reis I, *Acta Cryst. C* **1986**, *42*, 249-251.
20. Bondi, A., *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
21. Skowron, A.; Boswell, F. W.; Corbett, J. M.; Taylor, N. J., *J. Solid State Chem.* **1994**, *112*, 307-311.
22. Poduska, K. M.; Cario, L.; DiSalvo, F. J.; Min, K.; Halasyamani, P. S., *J. Alloys Compd.* **2002**, *335*, 105-110.
23. L, G.; Scaramuzza L, *Acta Cryst. B* **1980**, *36*, 2751-2753.

24. Choe, W. Y.; Lee, S.; Oconnell, P.; Covey, A., *Chem.Mater.* **1997**, *9*, 2025-2030.
25. Shannon Radii, <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php> .
26. Mrotzek, A.; Iordanidis, L.; Kanatzidis, M. G., *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6204-6211.
27. Iordanidis, L.; Kanatzidis, M. G., *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1878-1887.
28. Kramer, V.; Berroth, K., *Mater. Res. Bull.* **1979**, *15*, 299.
29. Ginderow, P. D., *Acta Cryst. B* **1978**, *34*, 1804-1811.

