

第四章

總結

綜合第二，第三與第四章的討論，我們把此二相關化合物的合成方式，晶體結構與物理性質做簡單的總結，以下就是重點式的陳述：

I. 關於 $\text{MPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ (M=Mn, Fe) 系統

1. 以 M: Pb: In: Se = 1: 4: 8: 17 (M=Mn, Fe) 的莫耳比例於石英管中加熱到 750°C ，就可以合成純相的 monoclinic 結構的 $\text{MPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ (M=Mn, Fe)。
2. $\text{MPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ (M=Mn, Fe) 的空間群屬於 $P2_1/m$ ，從 [010] 方向來觀察，結構是由一層 NaCl(100)-type 與一層 CdI_2 -type 或 NaCl(111)-type 單元構造沿著 c 軸交互堆疊排列而成，其中 Mn 或 Fe 填於原子 12 與 13 的位置。
3. 透過 DTA 與 TGA 的熱分析，此類化合物於 695°C 就產生分解，分解後的產物有元素態 Se、PbSe、 In_2Se_3 、Pb-In-Se 與 Mn-In-Se 等複雜多元混合物形成。
4. 此四元產物與三元相的 $\text{Pb}_2\text{In}_6\text{Se}_{11}$ (40% PbSe + 60% In_2Se_3) 具有相同結構，但是後者的文獻描述並沒有發表晶體結構，而且是以急速冷卻方法合成，不過我們的研究發現 $\text{Pb}_2\text{In}_6\text{Se}_{11}$ 系統應屬高溫的次穩定態，可是與過渡元素反應後便可以成為穩定相。而且先前文獻所提的化學式 $\text{Pb}_2\text{In}_6\text{Se}_{11}$ 是不正確的，我們推論實際三元相的化學式應為 $\text{Pb}_4\text{In}_{8.67}\text{Se}_{17}$ 。
5. 這類材料經電子結構計算後發現，過渡元素 Mn, Fe 的 3d 軌域似獨立存在，Fermi level 落在過渡元素的 d 軌域上，造成 Fermi level 上的電子與週遭原子軌域作用力弱，Fermi level 上的電子對電荷傳導貢獻不大，同時也使得熱電效應不佳。這現象由低的導電度 ($10^{-4} \sim 10^{-5}$ S/cm)，以及比一般半導體較高 Seebeck 係數的 V_1 與 V_2 值 (電壓值 $> 2000\mu\text{V}$)，理論與實驗值都可以互相佐證。

6. 磁性方面則告訴我們在 $M=Mn$ 的系統中，其磁化率呈現順磁性，會隨溫度遞減而上升，而且大於 80K 以上的溫度遵守 Curie-Weiss law，透過估算的 effective moment 可以得知 Mn^{2+} 的電子組態屬於 high spin ($t_{2g}^3 e_g^2$, $S=2/5$); 另外當 $M=Fe$ ，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。

II. 關於 $M_{0.5}Pb_4In_{8.5}S_{17}$ ($M=Cu, Ag, Au$) 系統

1. 以 $M: Pb: In: S=0.5: 4: 8.5: 17$, $M=Cu, Ag, Au$ 的莫耳比例於石英管中加熱至 $900^\circ C$ ，就可以合成四元 monoclinic 結構的 $M_{0.5}Pb_4In_{8.5}S_{17}$ ($M=Cu, Ag, Au$)。
2. $M_{0.5}Pb_4In_{8.5}S_{17}$ ($M=Cu, Ag, Au$) 的空間群屬於 $P2_1/m$ ，從 b 軸方向投影，其晶體結構是由一層 NaCl(100)-type 與一層 CdI_2 -type 單元構造沿著 c 軸交互堆疊排列而成，其中 Cu 或 Ag 填於原子 10 與原子 11，Au 則只佔據原子 10 的位置。
3. 透過 DTA 與 TGA 的熱分析，此類化合物於約 $795^\circ C$ 就產生分解。分解後的產物有元素態 S，PbS，Pb-In-S 的三元已知混合物產生。
4. $M_{0.5}Pb_4In_{8.5}S_{17}$ ($M=Cu, Ag, Au$) 與 monoclinic phase 的 $Pb_4In_9S_{17}$ 具有相同結構，不過根據後者的文獻描述並沒有晶體結構被發表，而且其合成方法是以急速冷卻獲得，不過我們的研究發現前述的三元系統應是高溫的次穩定態，但是利用與第四個過渡元素 (Cu, Ag, Au) 反應後，會使結構的能量更穩定，產物也可以藉緩慢降溫形成。
5. 這類材料透過物理性質測量的結果得知它們都是具有較大的 band gap (在 1.4eV 左右) 與偏大的電阻率 ($\sim 10^6 \Omega$)，所以 $M_{0.5}Pb_4In_{8.5}S_{17}$ ($M=Cu, Ag, Au$) 屬於大電阻的半導體材料，而且熱電效應不佳。