

附錄 I

$(M_xIn_{1-x})Pb_4In_8X_{17}$ (M=Mn, Fe, Cu, Ag, Au; X=S, Se; x=0.5, 1.0) 系統的延伸與變化

1. 導電性的改善

因為導電性優劣受 Fermi level 上電子的移動能力影響，若是 Fermi level 上的電子愈容易移動，其電荷轉移(charge transfer)就愈容易，便會使得導電性質更好。所以要了解材料的導電性質，可以由電子結構來獲得相關資訊，也能夠藉此訊息對材料進行特定物理性質的改善。

不論是前述的 $MPb_4In_8Se_{17}$ (M=Mn, Fe) 系統或者是 $M_{0.5}Pb_4In_{8.5}S_{17}$ (M=Cu, Ag, Au) 系統的半導體材料，都可以經由能帶計算的結果或是透過物理性質測量得知是屬於大電阻的半導體。從 $MPb_4In_8Se_{17}$ (M=Mn, Fe) 的 DOS 投影圖(見第二章、圖 2-11a)了解到 $MnPb_4In_8Se_{17}$ 的 Fermi level 落在獨立的 Mn 的 3d 軌域，其上的電子與週遭相鄰的原子軌域作用力弱(見圖 2-11b)，並且 Fermi level 上的 DOS (電子能階密度)幾乎全由 Mn d 軌域貢獻。所以把 Mn 換成過渡元素 Fe 後，原本的 Fermi level 能量往上提升，上升到很小的 DOS 區域並大部分集中於 Fermi level 附近，重要的是 Fermi level 依然位於獨立的 Fe 的 3d 軌域，所以 Fermi level 上的電子仍是偏向定域化的(localized)，不容易與相鄰的原子軌域有電荷傳遞的現象(見第二章、圖 2-13a, 2-13b)。因此將 Mn 以 Fe 作取代後，雖然整體電子總數多一，Fermi level 能量往提升上，提升到附近 DOS 面積稍微增加的能量區間，但是因為過渡元素的特殊角色(Mn 或 Fe 的 3d 軌域獨立存在，與週遭原子作用力弱)，使得整體的導電性並沒有明顯變好。為了解決此種現象，我們採用其他的取代反應，比如說:利用常見氧化態 3+ 的 Bi 來取代此結構中的 In^{3+} ，若是成功取代，那麼整體系統依然會維持價電平衡，

可是電子總數卻明顯增加，也可以預期取代後的 Fermi level 相對於 $\text{MPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ ($M=\text{Mn}, \text{Fe}$) 的 Fermi level 來說，能量會往上升，而且會脫離過渡元素的 d 軌域能階，如此一來電子傳導就更加容易，導電性也會跟著變好。以下是與上述想法有相同原理，但是不同替換反應的實驗。

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

鑒於在原本系統中的 In^{3+} 與 Pb^{2+} 重金屬角色，我們採用 Bi 與 Sn 來取代原本的 In 與 Pb，這會使原系統的電子總數有顯著增加。取代的考量有半取代與全取代二種方法，前者根據結構中原子位置 M12 與 M13 是 50% 的 In 與 50% 的 Mn，假設只有此二位置的 In 可以被 Bi 取代，後者則是假設原本結構中的 In 與 Pb 全部被 Bi 與 Sn 取代。依照上述做法，實驗進行了 $\text{MnPb}_4\text{BiIn}_7\text{Se}_{17}$ 、 $\text{MnPb}_4\text{Bi}_8\text{Se}_{17}$ 、 $\text{MnSn}_4\text{Bi}_8\text{Se}_{17}$ 三種組合，將這三種組合同樣以第二章的反應方法進行加熱，並利用 X-ray 繞射實驗鑑定產物的結構後，發現此三種取代反應的產物都與原本系統的結構不同。其中 $\text{MnPb}_4\text{BiIn}_7\text{Se}_{17}$ 的產物呈片狀分佈，從粉末繞射圖譜可以發現有主產物 $\text{Pb}_{7.12}\text{In}_{18.88}\text{Se}_{34}$ (針狀晶體) 與未知相存在，以 CAD4 單晶繞射儀對疑似是未知物的片狀晶體進行晶胞常數測定，得到一組晶胞常數為 $a=4.086(2)\text{\AA}$, $b=21.729(9)\text{\AA}$, $c=27.048(6)\text{\AA}$, $V=2401(1)\text{\AA}^3$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ，與現有的結構資料庫作比對後，並沒有發現相同元素組合有此類似的晶胞常數被發表，不過卻有化合物 SnSb_2Se_4 ，空間群是 $Pnmm$ ，晶系屬於 orthorhombic， $a=26.610(3)\text{\AA}$, $b=21.066(3)\text{\AA}$, $c=4.042(1)\text{\AA}$, $V=2266.0\text{\AA}^3$, $R=0.045$ ，此組數據與 $\text{MnPb}_4\text{BiIn}_7\text{Se}_{17}$ 的晶胞常數相似，結構也是層狀分佈。沿著 c 軸投影， SnSb_2Se_4 的結構是由 (Sn/Sb)-Se 形成的 NaCl-type 單元結構往 a 軸方向堆疊延伸，當中每一個陽離子都是以 33% 的 Sn 與 66% 的 Sb 作混合填佔(見圖 I -1)，所以我們初步推測 $\text{MnPb}_4\text{BiIn}_7\text{Se}_{17}$ 的反應產物和 SnSb_2Se_4

一樣是層狀結構，但是實際組成的元素還是得靠單晶解析與元素分析決定。至於 $\text{MnPb}_4\text{Bi}_8\text{Se}_{17}$ 與 $\text{MnSn}_4\text{Bi}_8\text{Se}_{17}$ 同樣與原系統結構相異，而且由 X-ray 繞射都發現有主產物 Bi-Se 二元相與其他未知相存在，但是產物並沒有顯著的晶體生成。總括來說，以 Bi 與 Sn 元素進行取代反應後，Bi 與 Sn 並無法代替原本的 In 與 Pb 填佔的位置，反而會破壞原本結構而產生新的結構組合。

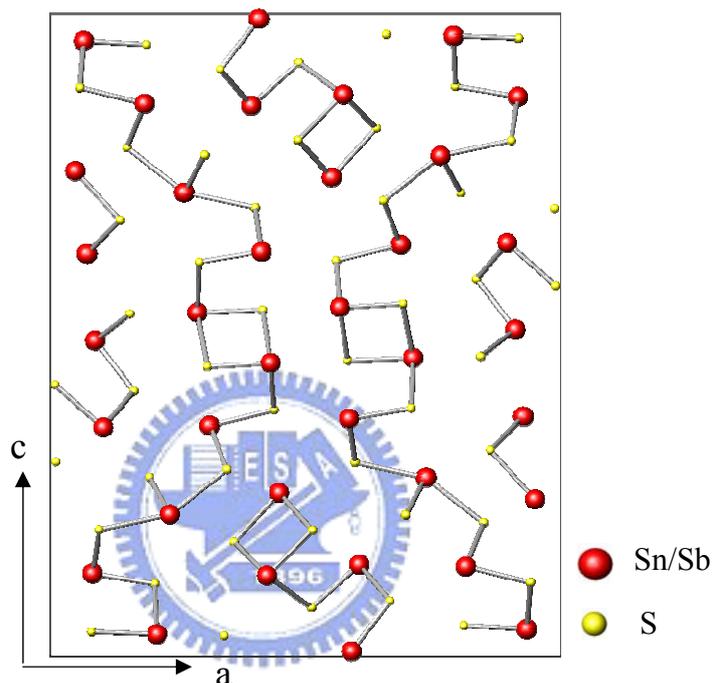


圖 I -1. SnSb_2Se_4 延 b 軸投影的結構圖(ICSD)。

3. $\text{M}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ (M=Cu, Ag, Au) 系統:

以與 2. 相同的取代方法配製 $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_4\text{Bi}_{1.5}\text{In}_7\text{S}_{17}$ 、 $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_4\text{Bi}_{8.5}\text{S}_{17}$ 、 $\text{Ag}_{0.5}\text{Sn}_4\text{Bi}_{8.5}\text{S}_{17}$ 、 $\text{Cu}_{0.5}\text{Pb}_4\text{Bi}_{1.5}\text{In}_7\text{S}_{17}$ 、 $\text{Cu}_{0.5}\text{Pb}_4\text{Bi}_{8.5}\text{S}_{17}$ 與 $\text{Cu}_{0.5}\text{Sn}_4\text{Bi}_{8.5}\text{S}_{17}$ 等六種組合的反應比例，並在 900°C 下進行反應。反應完後利用 X-Ray 繞射鑑定產物結構，得知只有 $\text{Cu}_{0.5}\text{Pb}_4\text{Bi}_{1.5}\text{In}_7\text{S}_{17}$ 得繞射圖譜有未知相存在，其餘五種比例的產物皆是生成已知的三元或四元結構(比如 $\text{In}_{26.67}\text{Pb}_{12}\text{S}_{52}$ ， PbBi_2S_4 或是 $\text{Bi}_{11}\text{Pb}_2\text{Cu}_5\text{S}_{21}$ 等等)。所以在 (Cu, Ag, Au)-Pb-In-S 系統中，以 Bi 與 Sn 取代 In 與 Pb 元素後，原本結構已經被破壞，而且多數形成已知結構的混合物。

4. 特殊物理性質的調控

利用 SHELX-97 將 $(M_xIn_{1-x})Pb_4In_8X_{17}$ ($M=Mn, Fe, Cu, Ag, Au; X=S, Se; x=0.5, 1$) 二結構的原子排列作有系統的重整(把二系統相對位置的陰陽離子作編號排列)後, 我們可以發現原本在 $MPb_4In_8Se_{17}$ 系統中過渡元素(Mn 或 Fe)是填佔於 M12 與 M13 的原子位置(見圖 I -2 左圖), 屬於六配位環境, 對於 $M_{0.5}Pb_4In_{8.5}S_{17}$ 系統的過渡元素(Cu 與 Ag)則變換到位置 M10 與 M11(見圖 I -2 中圖), 屬於四配位環境, 但是對 Au 來說卻只有填在 M10 位置, 又轉成六配位環境, 由這些結構上的微妙變化, 便有可能利用不同的過渡元素作搭配反應以期待有特殊物理性質的表現。比如說: 可以將 Mn 與 Ag 兩種不同列的過渡元素在同一系統反應, 期待在結構上能夠同時產生 M10 與 M11 位置由 Ag 填佔, 而 M12 與 M13 位置則被 Mn 元素佔據(見圖 I -2 右圖), 若是在同一系統中有上述的填佔方式生成, 那麼就可能因為 Mn 與 Ag 在 d 軌域電子的差異造成材料電子傳輸的變化, 進而用來調控材料的物理特性。

根據上述想法進行特定的合成實驗, 我們分別合成(Mn-Ag 或是 Mn-Cu)-Pb-In-Se 與(Fe-Ag 或是 Fe-Cu)-Pb-In-Se 的組合, 配製成比例為 $MnAg_{0.5}Pb_4In_{7.5}Se_{17}$ 、 $MnCu_{0.5}Pb_4In_{7.5}Se_{17}$ 、 $FeAg_{0.5}Pb_4In_{7.5}Se_{17}$ 與 $FeCu_{0.5}Pb_4In_{7.5}Se_{17}$ 的純元素混合物, 並且在 $750^{\circ}C$ 下進行反應。同樣待反應完後以 X-ray 繞射進行產物鑑定, 發現 $MnCu_{0.5}Pb_4In_{7.5}Se_{17}$ 與 $FeAg_{0.5}Pb_4In_{7.5}Se_{17}$ 的繞射圖譜都與原本系統的圖譜相似, 但是會出現 PbSe 雜相, 所以推測此種反應至少會維持原結構不變, 並沒有破壞原本的系統。不過 $MnAg_{0.5}Pb_4In_{7.5}Se_{17}$ 與 $FeCu_{0.5}Pb_4In_{7.5}Se_{17}$ 則各別在 $2\theta=49^{\circ}\sim 50^{\circ}$ 與 $2\theta=34^{\circ}\sim 45^{\circ}$ 的繞射位置與原本結構的繞射圖相較下有較大的改變, 這有可能真的使搭配的二種過渡元素反應入系統裡, 並讓結構產生變化所致。雖然在粉末繞射實驗裡獲得正面的訊息, 但是真正結構的細部變化仍得依靠

單晶解析與元素分析才能夠取得更為詳盡的結果，才可以對物理性質作進一步探討。

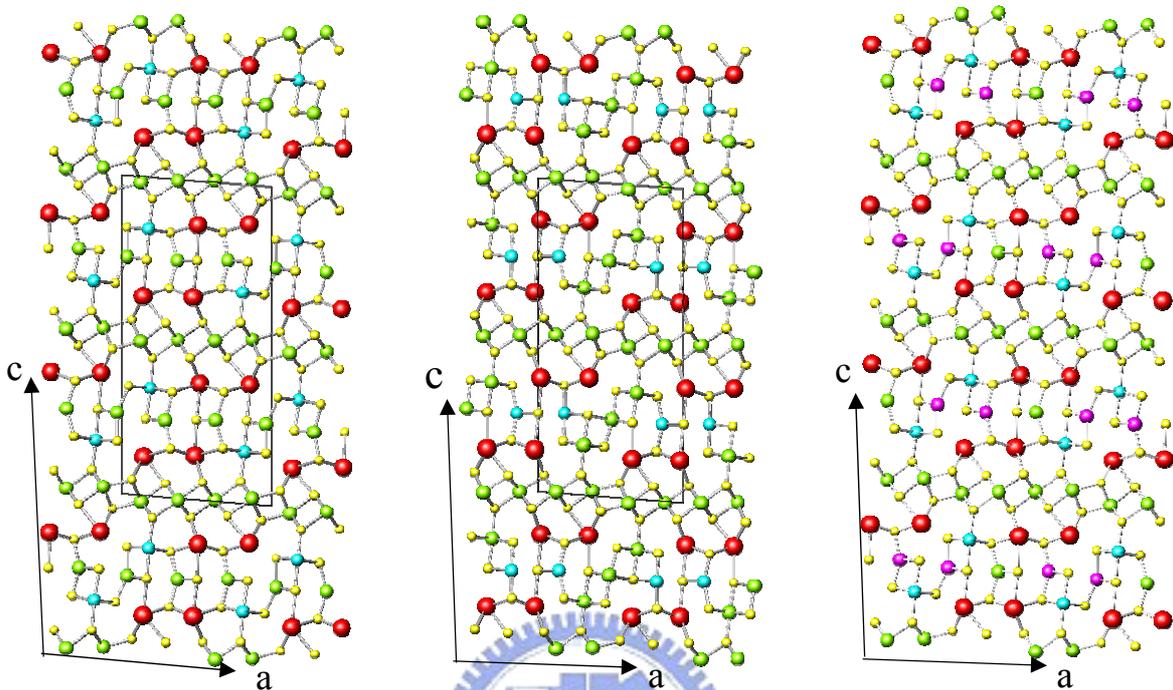


圖 I -2. $MPb_4In_8Se_{17}$ ($M=Mn, Fe$) (左圖)與 $M_{0.5}Pb_4In_{8.5}S_{17}$ ($M=Cu, Ag, Au$) (中圖)是不同過渡元素形成不同的填佔位置的結構圖。藉過渡元素混合搭配，期待造成的結構變化示意圖(右圖)。淺藍色與粉紅色原子都是過渡元素填佔的位置。

5. 結構的轉換

尋找與二、三章有相關性的系統化合物(過渡元素加上二主族元素的硫、硒、銻材料)進行結構探討，會發現三元相與四元相之間會因為過渡元素參與反應後造成結構上的轉變。例如： $Pb_5Sb_6S_{14}$ 三元化合物的晶系是 triclinic，可是以少量過渡元素 Fe 取代少量原系統的 S 後，就會轉變成 $FePb_4Sb_6S_{14}$ ，結構晶系變成 monoclinic；還有本論文二、三章發表的系統也有相似變化，如結構由原本的三元的 orthorhombic $Pb_{7.12}In_{18.88}Se_{34}$ 轉變成四元的 monoclinic $MnPb_4In_8Se_{17}$ 。因此我們可以利用現存的含有兩種主族元素的三元 Chalcogenides，試著加入第四種過渡元素來取代少量的陰離子觀察結構上的變化，甚至能夠對物理性質進行改善與調控。

6. 結論

1. 藉 LMTO 的電子計算結果，發現有機會利用取代方式來改善第二章與第三章系統的導電性質。選用 Bi 與 Sn 作為取代的元素，實驗的結果都無法成功取代原 In 與 Pb (原結構已被破壞)，但是 $\text{MnPb}_4\text{BiIn}_7\text{Se}_{17}$ 、 $\text{MnPb}_4\text{Bi}_8\text{Se}_{17}$ 、 $\text{MnSn}_4\text{Bi}_8\text{Se}_{17}$ 與 $\text{Cu}_{0.5}\text{Pb}_4\text{Bi}_{1.5}\text{In}_7\text{S}_{17}$ 的粉末繞射圖有未知相存在，其中 $\text{MnPb}_4\text{BiIn}_7\text{Se}_{17}$ 的晶胞常數與 SnSb_2Se_4 相似，故推測結構也是層狀分佈。
2. 把 $\text{MPb}_4\text{In}_8\text{Se}_{17}$ (M=Mn, Fe) 與 $\text{M}_{0.5}\text{Pb}_4\text{In}_{8.5}\text{S}_{17}$ (M=Cu, Ag, Au) 二同結構相對應的陽離子編號，發現二系統的過渡元素填佔位置不同，其中 Mn 與 Fe 填於原子 12 與 13 位置，Cu, Ag 則變換到原子 10 與 M11, Au 更只佔據原子 10 的位置。
3. 對於物理性質的調控，有機會藉 2. 的發現進行相關實驗設計，如果可以順利將結構變成 M10, M11, M12 與 M13 (M: 原子位置) 同時都有過渡元素填佔，那麼就有可能因為不同過渡元素的 d 軌域電子差異產生有趣的結果。我們有進行了相關合成，粉末繞射圖的訊息也是正面的 (相混合的過渡元素未使原整體結構產生改變)，但是結構細部仍得倚賴單晶解析才能夠確知。
4. 從第二或第三章相關的系統發現，在三元相與四元相之間會因為第四個過渡元素參與反應，使得晶系與結構產生轉變。由此特殊變化就可以將現有相似的三元化合物和微量過渡元素反應，觀察是否會有類似效果，進而可以調控物理性質。

附錄 II

反應列表

M: 主產物, m: 次產物

| 編號 | 比例式 | 反應過程 | 主, 次產物 |
|----|-------------------------------------|-------------|---|
| 1 | PbS | 850°C, 36hr | PbS(M) |
| 2 | PbSe | 700°C, 36hr | PbSe(M) |
| 3 | PbTe | 950°C, 36hr | PbTe(M) |
| 4 | MgS | 750°C, 65hr | MgS(M) |
| 5 | MgSe | 750°C, 65hr | MgSe(M) |
| 6 | ZrPbSe ₃ | 850°C, 73hr | PbSe(m), ZrSe ₃ (M) |
| 7 | ZrPbSe ₄ | 850°C, 73hr | Pb, (m) Se(m), ZeSe ₃ (M) |
| 8 | MgZrSe | 850°C, 73hr | ZrSe ₃ (M), MgSe(m) |
| 9 | Zr ₂ PbS ₅ | 850°C, 62hr | PbSe(m), ZrSe ₃ (M) |
| 10 | Zr ₃ PbSe ₇ | 850°C, 62hr | Ze _{3.75} Se ₆ (M), PbSe(m) |
| 11 | Zr ₂ PbSe ₃ | 850°C, 62hr | ZeSe ₃ (M), PbSe(m) |
| 12 | BaPbSe ₂ | 850°C, 56hr | BaO(m), PbSe(M), Se(M) |
| 13 | MgPbTe ₂ | 850°C, 56hr | Te(m), MgTe(M), PbTe(M) |
| 14 | BaPbTe ₂ | 850°C, 56hr | PbTe(M), BaTe(m), BaTe ₂ (m) |
| 15 | BaPbS ₂ | 850°C, 56hr | S ₁₈ (M), PbS(M), BaS ₃ (m) |
| 16 | BaPbSe ₂ | 850°C, 56hr | Se(M), Pb(M), BaPb ₃ (m) |
| 17 | MgPbS ₂ | 850°C, 56hr | S ₁₈ (M), PbS(M), Mg ₂ Pb(m) |
| 18 | MgPbSe ₂ | 850°C, 56hr | PbSe(M), MgSe(M) |
| 19 | MgPb ₂ S ₂ | 850°C, 56hr | PbS(M) |
| 20 | MgPb ₂ Te ₂ | 850°C, 56hr | PbTe(M) |
| 21 | SrPbTe ₂ | 800°C, 56hr | PbTe(M), Sr(m) |
| 22 | SrPbSe ₂ | 850°C, 56hr | PbSe(M) |
| 23 | TiPbS | 850°C, 48hr | Pb(m), Ti _{0.685} S(M) |
| 24 | TiPbS ₂ | 850°C, 48hr | PbS(M), Pb(m) |
| 25 | TiPbS ₃ | 850°C, 48hr | PbTiS ₃ (M) |
| 26 | MgBi ₂ S ₄ | 800°C, 56hr | S ₈ (M), Bi ₂ S ₃ (m), MgS(M) |
| 27 | MgBi ₂ S ₃ Se | 800°C, 56hr | Bi ₂ S ₃ (M) |
| 28 | HfPbS ₃ | 850°C, 42hr | HfPbS ₃ (M) |
| 29 | HfPbSe ₃ | 850°C, 42hr | PbSe(M), HfSe ₃ (M), Pb(m) |
| 30 | HfPbTe ₃ | 850°C, 48hr | Te(m), Hf ₂ Te(M), HfTe ₅ (M), PbTe(m) |
| 31 | ZrPbSeO | 950°C, 48hr | SrO ₂ (m), PbSeO ₃ (m), ZrSe ₃ (M) |
| 32 | ZrPbSe ₂ O | 950°C, 48hr | SrO ₂ (m), PbSeO ₃ (m), ZrSe ₃ (M) |

| | | | |
|----|--|---------------|--|
| 33 | ZrPbSe3O | 950°C, 48hr | PbSe(M), ZrSe ₃ (M) |
| 34 | Pb _{3.38} Sb _{4.42} Se ₁₀ | 750°C, 120hr | Sb ₂ Se ₃ (m), unknown |
| 35 | HfPbTe3 | 550°C, 72hr | PbSe(m), HfSe ₃ (M), Pb(m) |
| 36 | Ba ₂ HfPbS ₅ | 550°C, 72hr | PbHfS ₃ (M), BaS(m) |
| 37 | VPb ₄ Sb ₆ Se ₁₄ | 550°C, 72hr | S ₈ (m), Sb ₂ Se ₃ (M), Pb _{1.12} VS _{3.12} (m) |
| 38 | MnPb ₄ Sb ₆ Te ₁₄ | 500°C, 72hr | PbTe(m), MnTe(m), Sb ₂ Te ₃ (M) |
| 39 | MnPb ₄ Sb ₆ Se ₁₄ | 550°C, 72hr | MnSe ₂ (m), PbSb ₂ Se ₄ (m), Pb _{3.58} Sb _{4.42} Se ₁₀ (M) |
| 40 | Hf ₅ Pb ₃ Se | 550°C, 72hr | Hf _{1.35} Se ₂ (M), Hf(m), Pb(m) |
| 41 | NiPb ₄ Sb ₆ Se ₁₄ | 550°C, 72hr | Pb _{3.58} Sb _{4.42} Se ₁₀ (M) |
| 42 | MgZrPbS ₄ | 550°C, 72hr | PbZrS ₃ (M), PbS(m) |
| 43 | Ni ₆ Pb ₂ S ₂ | 550°C, 72hr | Ni ₃ Pb ₃ S ₂ (M), Ni(m) |
| 44 | Ni ₉ Pb ₂ S ₂ | 700°C, 26hr | Ni ₃ Pb ₃ S ₂ (M), Ni(m) |
| 45 | NiPb ₄ Sb ₆ Te ₁₄ | 700°C, 26hr | Ni _{1.055} Te ₂ (M), PbTe(M), Sb ₂ Te ₃ (m) |
| 46 | SrZrS ₃ | 950°C, 240hr | SrZrS ₃ (M) |
| 47 | Sr ₃ Zr ₂ S ₇ | 950°C, 240hr | Sr ₃ Zr ₂ S ₇ (M) |
| 48 | Mg ₃ Zr ₂ Se ₇ +25%MgCl | 900°C, 118hr | Se, Zr _{2.464} Se ₄ (M) |
| 49 | Mg ₃ Hf ₂ Se ₇ +25%MgCl | 900°C, 118hr | Hf _{1.35} Se ₂ (M), Hf(m), MgSe(m) |
| 50 | Mg ₃ Zr ₂ Se ₇ | 950°C, 118hr | MgSe(m), Zr ₂ Se ₃ (M) |
| 51 | Mg ₃ Hf ₂ Se ₇ | 950°C, 118hr | Hf _{1.35} Se ₂ (M), Se ₆ (m), MgSe(m) |
| 52 | MgZrSe ₃ | 950°C, 118hr | Zr _{2.46} Se ₄ (M), MgSe(m) |
| 53 | MgHfSe ₃ | 950°C, 118hr | HfSe ₃ (M), MgSe(m) |
| 54 | NiPb ₄ Sb ₆ Se ₁₄ | 800°C, 74hr | Pb _{3.58} Sb _{4.42} Se ₁₀ (M) |
| 55 | VPb ₄ Sb ₆ Se ₁₄ | 800°C, 74hr | Pb _{3.58} Sb _{4.42} Se ₁₀ (M) |
| 56 | CuPb ₄ Sb ₆ Se ₁₄ | 800°C, 74hr | Pb _{3.58} Sb _{4.42} Se ₁₀ (M), Cu ₃ SbSe ₄ (m) |
| 57 | Ni ₃ MnPbS ₂ | 800°C, 74hr | Mn+2S(m), Ni ₃ Pb ₃ S ₂ (M) |
| 58 | Ni ₃ CrPbS ₂ | 800°C, 74hr | Ni(m), Ni ₃ Pb ₃ S ₂ (M) |
| 59 | Ni ₃ MoPbS ₂ | 800°C, 74hr | Ni ₃ Pb ₃ S ₂ (M), MoS ₂ (m) |
| 60 | Mg ₆ Zr ₅ Se ₁₆ | 1000°C, 140hr | Zr ₂ Se ₃ (m), MgSe(m), ZrSe ₃ (M) |
| 61 | Mg ₆ Hf ₅ Se ₁₆ | 1000°C, 140hr | Zr _{2.46} Se ₄ (M), MgSe(m) |
| 62 | Mg ₅ Zr ₄ Se ₁₃ | 1000°C, 140hr | Zr _{3.75} Se ₆ (M), Zr _{2.46} Se ₄ (m), MgSe(m) |
| 63 | Mg ₅ Hf ₄ Se ₁₃ | 1000°C, 140hr | Hf _{1.35} Se ₂ (m), MgSe(m), HfSe ₃ (M) |
| 64 | P ₂ Se ₅ | 500°C, 30hr | P ₂ Se ₅ (M) |
| 65 | Mg ₂ ZrP ₆ Se ₂₇ | 750°C, 120hr | ZrSe ₃ (m), unknown(M) |
| 66 | Mg ₂ HfP ₆ Se ₂₇ | 750°C, 120hr | Hf _{0.92} Se(m), HfSe ₃ (M), P(m) |
| 67 | ZrPSe | 750°C, 120hr | burn |
| 68 | HfPSe | 750°C, 120hr | burn |
| 69 | AgPb ₄ In ₆ Se ₁₄ | 750°C, 120hr | PbSe(m), In ₆ Se ₇ (M), AgIn ₅ Se ₈ (m) |
| 70 | FePb ₄ P ₆ Se ₁₄ | 750°C, 120hr | PbPSe ₃ (M), Pb ₂ P ₂ Se ₆ (m) |

| | | | |
|-----|----------------------|---------------|--|
| 71 | FePb4In6Se14 | 750°C, 120hr | FeIn ₂ Se ₄ (m), In ₄ Se ₃ (M), PbSe(m) |
| 72 | La5Pb3 | 1000°C, 140hr | La ₅ Pb ₃ (M) |
| 73 | MgZr2P2Se2 | 750°C, 120hr | Burn |
| 74 | MgHf2P2Se2 | 750°C, 120hr | Burn |
| 75 | FePb4In6S14 | 750°C, 72hr | Pb ₃ In _{6.67} S ₁₃ (M), PbS(m) |
| 76 | MnPb4In6S14 | 750°C, 72hr | PbS(m), In ₂ S ₃ (m), Pb ₃ In _{6.67} S ₁₃ (M) |
| 77 | MnPb4In6Se14 | 750°C, 72hr | Unknown compound |
| 78 | AgPb4In6S14 | 900°C, 84hr | unknown compound |
| 79 | MgTaP2Se12 | 750°C, 72hr | TaSe ₃ (M), unknown |
| 80 | Mg2Ta2P2Se12 | 750°C, 72hr | Mg ₃ P ₂ (m), TaSe ₃ (M), P ₄ Se ₄ (M) |
| 81 | Mg2PbP4Se13 | 750°C, 72hr | P ₄ Se ₃ (M) |
| 82 | Mg2InP4Se13 | 750°C, 72hr | InP(M) |
| 83 | MgLaPbSe9 | 900°C, 108hr | La ₅ Pb ₄ (M), Se(m) |
| 84 | MgGdPbSe9 | 900°C, 108hr | PbSe(m), Se(M), GdSe(m) |
| 85 | MgPbSnSe9 | 900°C, 108hr | PbSe(M) |
| 86 | Mg2SnP4Se13 | 900°C, 108hr | SnPSe ₃ /Sn ₂ P ₂ Se ₆ (M) |
| 87 | MnPb4In8Se17 | 750°C, 72hr | New compound |
| 88 | Ag2Pb4In8S17 | 900°C, 84hr | New compound |
| 89 | Pb4In8.67Se17 | 750°C, 72hr | Pb _{7.12} In _{18.88} Se ₃₄ (M) |
| 90 | Pb4In8.67S17 | 900°C, 84hr | Pb ₄ In ₉ S ₁₇ (M) |
| 91 | Pb4In9Se17 | 750°C, 72hr | Pb _{7.12} In _{18.88} Se ₃₄ (M) |
| 92 | Pb4In9S17 | 900°C, 84hr | Pb ₄ In ₉ S ₁₇ (M) |
| 93 | Mn2Pb4In7Se17 | 750°C, 72hr | New compound |
| 94 | Ag0.5Pb4In8.5S17 | 900°C, 84hr | New compound |
| 95 | AgPb4In8S17 | 900°C, 84hr | New compound |
| 96 | Ag0.5Pb4In8.5Se17 | 900°C, 84hr | Unknown compound |
| 97 | CuPb4In8S17 | 900°C, 84hr | Unknown compound |
| 98 | CuPb4In8Se17 | 900°C, 84hr | In ₆ Se ₇ (M), Cu _{12.32} In _{18.04} Se ₃₂ (m) |
| 99 | AuPb4In8S17 | 900°C, 84hr | Unknown compound |
| 100 | AuPb4In8Se17 | 900°C, 84hr | Unknown compound |
| 101 | Mn1.37Pb8In16.63Se34 | 750°C, 72hr | New compound, PbSe(m) |
| 102 | MnPb4In8S17 | 900°C, 84hr | Pb _{2.99} In _{6.67} Se ₁₃ (M) |
| 103 | MnPb4In8Te17 | 900°C, 84hr | PbTe(m), In ₂ Te ₃ (M) |
| 104 | MnPb4In8Te17 | 700°C, 84hr | PbTe(M), In ₂ Te ₃ (m) |
| 105 | FePb4In8Se17 | 750°C, 84hr | New compound |
| 106 | FePb4In8S17 | 900°C, 84hr | Pb _{2.99} In _{6.67} Se ₁₃ (M) |
| 107 | FePb4In8Te17 | 900°C, 84hr | PbTe(M), In ₂ Te ₃ (m) |
| 108 | FePb4In8Te17 | 700°C, 84hr | PbTe(M), In ₂ Te ₃ (m) |

| | | | |
|-----|---------------------|--------------|---|
| 109 | MnPb4BiIn7Se17 | 750°C, 84hr | In ₆ Se ₇ (m), unknown(M) |
| 110 | MnPb4Bi8Se17 | 750°C, 72hr | Bi ₂ Se ₂ (m), Bi ₄ Se ₃ (m), unknown |
| 111 | MnSn4Bi8Se17 | 750°C, 72hr | Unknown |
| 112 | MnAg0.5Pb4In7.5Se17 | 750°C, 72hr | Unknown |
| 113 | MnCuPb4In7Se17 | 750°C, 72hr | Unknown |
| 114 | FeCuPb4In7Se17 | 750°C, 72hr | Cu _{0.8} In _{2.4} Se ₄ (m), PbSe(M) |
| 115 | FeAg0.5Pb4In7.5Se17 | 750°C, 72hr | AgInSe ₅ (m), Pb _{7.12} In _{18.88} Se ₃₄ (M) |
| 116 | Ag0.5Pb4Bi1.5In7S17 | 900°C, 84hr | Unknown Bi _{2.98} Pb _{1.27} S _{5.75} (M), PbBi ₂ S ₄ (M), PbAgBi ₃ S ₆ (m) |
| 117 | Ag0.5Pb4Bi8.5S17 | 900°C, 84hr | PbAgBi ₃ S ₆ (m) |
| 118 | Ag0.5Sn4Bi8.5S17 | 900°C, 84hr | Ag _{2.58} Bi _{6.5} S ₁₂ (m), Bi ₂ S ₃ (M) |
| 119 | Ag0.5Pb4In8.5Te17 | 700°C, 72hr | PbTe(M), In ₂ Te ₃ (m) |
| 120 | CuPb4In8Te17 | 700°C, 72hr | PbTe(M), In ₂ Te ₃ (m) |
| 121 | CuPb4BiIn7S17 | 900°C, 84hr | CuInS ₂ (m), PbIn ₂ S ₄ (M) |
| 122 | CuPb4Bi8S17 | 900°C, 84hr | Pb ₃ Bi ₂ S ₆ (M), Bi ₁₁ Pb ₂ Cu ₅ S ₂₁ (m) |
| 123 | CuSn4Bi8S17 | 900°C, 84hr | Cu ₄ Bi ₇ S ₁₂ (m), Bi ₂ S ₃ (M) |
| 124 | Cu0.5Pb4In8.5S17 | 900°C, 84hr | New compound |
| 125 | Au0.5Pb4In8.5S17 | 900°C, 84hr | New compound |
| 126 | CoPb4In8S17 | 900°C, 84hr | 待測 |
| 127 | CoPb4In8Se17 | 750°C, 84hr | 待測 |
| 128 | MgPb3Sn2Se17 | 900°C, 84hr | 待測 |
| 129 | MgLa3PbSe9 | 900°C, 84hr | 待測 |
| 130 | MgLaPbSe9 | 800°C, 324hr | 待測 |
| 131 | MgMnPbSe9 | 800°C, 324hr | 待測 |
| 132 | MgCuPbSe9 | 800°C, 324hr | 待測 |
| 133 | MgNiPbSe9 | 800°C, 324hr | 待測 |
| 134 | BaMnPb3Se6 | 800°C, 324hr | 待測 |
| 135 | BaPb3CuSe6 | 800°C, 324hr | 待測 |
| 136 | MgAgPbSe9 | 800°C, 324hr | 待測 |
| 137 | SrMnPb3Se6 | 800°C, 324hr | 待測 |
| 138 | SrPb3CuSe6 | 800°C, 324hr | 待測 |