

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

含銻之新穎熱電材料的合成與分析

Synthesis and Characterization of New Thermoelectric

Materials Including Antimony Element



指導教授：李積琛 博士

研究生：張芳卿

中華民國九十四年六月

含銻之新穎熱電材料的合成與分析

Synthesis and Characterization of New Thermoelectric Materials Including Antimony Element

研究生：張芳卿

Student : Fang-Ching Chang

指導教授：李積琛 博士

Advisor : Chi-Shen Lee



A Dissertation

Submitted to Institute of Applied Chemistry
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master of Science
In

Applied Chemistry

June 2005

Hsinchu, Taiwan, Republic of China.

中華民國九十四年六月

含銻之新穎熱電材料的合成與分析

學生：張芳卿

指導教授：李積琛 博士

國立交通大學應用化學研究所

摘要

於本論文的研究中， $\text{TMPbSb}_3\text{Se}_6$ (TM=Cu, Ag)的四元化合物可用元素態粉末合成，其結構與天然的硫磺鹽類礦物 $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 相同。 $\text{CuPbSb}_3\text{Se}_6$ 與 $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 的晶胞常數分別為：(a) $\text{CuPbSb}_3\text{Se}_6$ ： $a = 4.1604(17) \text{ \AA}$ ， $b = 13.846(7) \text{ \AA}$ ， $c = 19.972(11) \text{ \AA}$ ， $V = 1150.5(10) \text{ \AA}^3$ ，空間群為 $Cmc2_1$ 的斜方晶系結構；(b) $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ ： $a = 4.130(2) \text{ \AA}$ ， $b = 13.730(8) \text{ \AA}$ ， $c = 20.283(12) \text{ \AA}$ ， $V = 1150.0(12) \text{ \AA}^3$ ，空間群為 $P2_12_12_1$ 的斜方晶系結構；且 $\text{CuPbSb}_3\text{Se}_6$ 與 $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 均具有超結構型。 $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 與 $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 在導電度的量測上，電阻值均會隨著溫度的上升而下降，導電度則是隨著溫度上升而緩慢的增加，由此可知 $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 與 $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 均為半導體。

由 SnSb_2Se_4 系統所延伸的 $\text{Sn}(\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Se}_4$ 系統中，成功地合成了一個新的四元六A族化合物， $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ ，其晶體結構與Parise J. B.於1984年發表的 $\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$ 結構相同，晶胞常數為斜方晶系 $a = 23.839(8) \text{ \AA}$ ， $b = 36.077(13) \text{ \AA}$ ， $c = 4.1002(14) \text{ \AA}$ ， $V = 3526(2) \text{ \AA}^3$ ， $R1 / wR2 / \text{GOF} = 0.0622 / 0.1180 / 0.989$ ，空間群為 $Pna2_1$ 。本章節除了探討Ga在 $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 合成過程中的重要性，及藉由理論模型的計算去討論Ga的摻雜在能帶上的影響之外，亦利用EXAFS X光吸收光譜與Seebeck係數的測量證明Ga的確成功摻雜於 $\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{Se}_6$ 的結構中，形成 $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ 的六A族化合物。

Synthesis and Characterization of New Thermoelectric Materials Including Antimony Element

Student : FangCh'ing Chang

Advisor : Dr. ChiShen Lee

Institute of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

Abstract

In this study, two quaternary chalcogenides compounds $\text{TMPbSb}_3\text{Se}_6$ (TM=Cu, Ag) have been synthesized. They are isostructure with natural sulphosalts mineral $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$. Crystal data: $\text{CuPbSb}_3\text{Se}_6$: $Cmc2_1$, $a = 4.1604(17) \text{ \AA}$, $b = 13.846(7) \text{ \AA}$, $c = 19.972(11) \text{ \AA}$, $V = 1150.5(10) \text{ \AA}^3$, $R_1 / wR_2 = 0.0464 / 0.0967$; $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$: $P2_12_12_1$, $a = 4.130(2) \text{ \AA}$, $b = 13.730(8) \text{ \AA}$, $c = 20.283(12) \text{ \AA}$, $V = 1150.0(12) \text{ \AA}^3$, $R_1 / wR_2 = 0.0692 / 0.1153$. Theoretical study based on the model compound of $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ suggests that the materials are semiconductors. Four probe electroconductivity measurements in temperature range between 180-300 K shows decline of the resistivity of $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ and $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ with increase of temperature, which is in consistent with the semiconductor behavior.

During the study of quaternary Sn-Ga-Sb-Se system, a new quaternary chalcogenide $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ was identified. The structure of $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ is isotypic with $\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$ and crystallizes in a type of the orthorhombic space group $Pna2_1$ with lattice dimensions of $a = 23.839(8) \text{ \AA}$, $b = 36.077(13) \text{ \AA}$, $c = 4.1002(14) \text{ \AA}$, $V = 3526(2) \text{ \AA}^3$, $R_1 / wR_2 / \text{GOF} = 0.0622 / 0.1180 / 0.989$. The four probe electroconductivity measurements in temperature range between 180-300 K shows decline of the resistivity of $\text{Sn}_{3.042}\text{Ga}_{0.625}\text{Sb}_{1.333}\text{Se}_6$ with increase of temperature. EXAFS and Seebeck coefficient measurement analyses support that Gallium has been successfully doped in the $\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{Se}_6$.

致謝

在交大應化所的兩年研究時間不算短也不算長，在風城的日子馬上就要走到尾聲，面臨著一個個的結束與開始，有很多的感謝也有很多的忐忑不安。

首先要感謝的是我的指導教授 李積琛 老師在我研究上不斷地給予建議與協助，讓我學會了資料的統整蒐集以及理論計算與實際狀況的相互應用，在物性的量測上也幫我找到有力的資源，讓我可以一路破關斬將，將論文不斷修改完善到現階段所能達到的最好境界。接下來要感謝的是口試委員 陳登銘 老師與 許火順 老師；首先要感謝 陳登銘 老師在電導度計以及 UV 全反射光譜量測上的大力協助，使得整個研究在物性上的測量能更趨完整；然後要感謝 許火順 老師在同步輻射中心協助量測 X 光吸收光譜，以及在論文上關於 X 光吸收光譜的修改與分析。如果沒有 李積琛 老師，陳登銘 老師與 許火順 老師在論文上的指導，我想這一份論文就無法如此完整地呈獻。

研究的過程，總是有哭有笑有苦有樂，感謝實驗室的翊媚，奎伯與明芳學長在我實驗過程中給予的眾多指導，如果沒有你們適時拉我一把，我想我的研究過程必定會多出更多的坎坷；也謝謝台大許益瑞學長協助 EXAFS 的數據分析，讓我可以把論文數據處理的更完整。認真負責講話犀利的阿泰，生活規劃超強的冠程，還有整理資料超級快的靜宜，這兩年一起奮鬥的生活因為你們的存在而多采多姿！明誠，大毛與蕭偉印更是為實驗室帶來許多的歡樂。

要特別感謝的是我親愛的學長姐們：淑慧，俊偉，彥彬，獻佑，其榕還有小王，因為你們讓我一個人初次北上卻一點都不孤單，人生的路上能有你們陪任性的我這麼久還得常常給我方向指導，真的是萬分感謝！而我親愛的好朋友兔兔，阿珊，矜曦，小曹，璣云，還有琬清，總是在我最需

要時讓我到處亂投靠，一起瘋一起玩的日子真的很快樂，如今各奔前程多地分隔我相信我們的友情永遠不會斷。因為你們，讓我覺得我是一個很幸運的人，能遇到這麼多照顧我，還願意聽我胡言亂語以及任性的好朋友，所以還要謝謝恩瑋，坤展，ViVian，Emma，Maggie，散如，小夜，悅寧還有 Emi，你們是我的精神泉源！有你們，真的很棒！

最後，要感謝的是我的家人，感謝老爸老媽奶奶幾經思量放寬心讓我一個人來到新竹求學，也謝謝老哥老弟的言語與行動支持，讓我可以放心往前衝。最後的最後，還是一句『謝謝！真的！』。




目錄

中文摘要	I
英文摘要	II
致謝	III
目錄	V
圖目錄	VII
表目錄	VIII
壹.總論	1
貳.TMPbSb ₃ Se ₆ , TM=Ag, Cu之合成與物性探討	3
一、摘要	3
二、前言	3
三、實驗步驟與流程	4
3-1 化合物之合成與長晶	4
3-2 晶體結構解析	5
3-2-1.AgPbSb ₃ X ₆ (X = S, Se) 之晶體結構解析	5
3-2-2.CuPbSb ₃ Se ₆ 之晶體結構解析	7
3-3 表面元素分析 (EDS)	10
3-4 能帶結構計算	11
四、結果與討論	11
4-1 晶體結構	11
4-1-1.AgPbSb ₃ Se ₆	11
4-1-2.CuPbSb ₃ Se ₆	15
4-1-3. AgPbSb ₃ Se ₆ , CuPbSb ₃ Se ₆ 與其他相同結構化合物	18
4-2 晶體結構解析數據	21
4-3 粉末繞射圖譜	27
4-4 電子結構 (Electronic Structure) 與電導係數	29
五、結論	31
六、參考文獻	31
參.Sn ₃ (Ga,Sb) ₂ Se ₆ 之合成與物性探討	33
一、摘要	33
二、前言	33
三、實驗步驟與流程	34
3-1 化合物之合成	34
3-1-1 Sn (Ga,Sb) ₂ Se ₄ 之反應比例	34
3-1-2 Sn ₃ (Sb,Ga) ₂ Se ₆ 與Sn (Ga _x Sb _{1-x}) ₂ Se ₄ 之比例微調反應	35
3-1-3 Sn ₃ Sb ₂ Se ₆ 之反應比例	36
3-1-4 Sn (Ga _x Sb _{1-x}) ₂ S ₄ 之衍生反應比例	36
3-2 晶體結構解析	37

3-3 表面元素分析 (EDS)	38
3-4 熱差質差分析 (TGDTA)	39
3-5 X 光吸收光譜 (EXAFS)	40
3-6 能帶結構計算.....	40
四、結果與討論	41
4-1 晶體結構.....	41
4-2 晶體結構解析數據.....	44
4-3 X 光吸收光譜 (EXAFS)	50
4-4 電子結構 (Electronic Structure) 與導電度的量測.....	51
4-5 Seebeck 係數量測	54
五、結論	55
六、參考文獻	56
肆.總結	58
附錄 I.其他相關未完成之反應	60
實驗步驟與流程	60
系統 I . AgPbSb ₃ X ₆ (X=S , Se)系統之衍生物.....	60
系統 II . AuPbSb ₃ X ₆ (X=S , Se)系統.....	61
系統 III . Sn(Ga _x Sb _{1-x}) ₂ Se ₄ 系統之衍生物.....	62
附錄 II.反應列表	64



圖目錄

圖 2- 1. AgPbSb ₃ Se ₆ 沿a軸照Axial Photo。.....	6
圖 2- 2. CuPbSb ₃ Se ₆ 沿a軸照Axial Photo。.....	9
圖 2- 3. AgPbSb ₃ Se ₆ 於SEM之照片.....	10
圖 2- 4.(a) AgPbSb ₃ Se ₆ (沿a軸看下去)；(b) Pb之 8 配位環境；(c) Ag之 6 配位環境；.....	12
圖 2- 5. AgPbSb ₃ Se ₆ 結構.....	14
圖 2- 6. (a) AgSnBi ₃ Se ₆ 之Pna2 ₁ 結構粉紅色為Bi/Ag混合填佔，紅色為Sn，綠色為Bi；.....	14
圖 2- 7. AgPbBi ₃ Se ₆ 之Cmcm結構，藍色為Bi原子，紅色為Pb原子，綠色為Ag/Bi原子混合填佔。.....	15
圖 2- 8. (a) 晶胞常數a=4.1604(17) Å與(b) a = 8.321(4) Å沿a軸看下去的CuPbSb ₃ Se ₆ 結構。.....	16
圖 2- 9. (a) 晶胞常數a = 4.1604(17) Å，(b) a = 8.321(4) Å沿b軸看下去的CuPbSb ₃ Se ₆ 結構。.....	16
圖 2- 10. (a) CuPbSb ₃ Se ₆ ，(b) AgPbSb ₃ Se ₆ 沿a軸看下去之結構。.....	19
圖 2- 11. (a) AgPbBi ₃ Se ₆ ，(b) AgSnBi ₃ Se ₆ 延a軸看下去之結構。.....	20
圖 2- 12. (a) AgPbSb ₃ Se ₆ 粉末繞射圖 (黑) 與資料庫繞射圖 (紅)；.....	28
圖 2- 13. CuPbSb ₃ Se ₆ 粉末繞射圖 (黑) 與GSAS模擬繞射圖 (紅).....	28
圖 2- 14. (a) AgPbSb ₃ Se ₆ 的DOS圖形；(b) AgPbSb ₃ Se ₆ 的DOS圖形。.....	29
圖 2- 15. (a) AgPbSb ₃ Se ₆ 與(b) AgPbSb ₃ Se ₆ 的電阻(Ω)與導電度(σ)對溫度的趨勢圖。.....	30
	
圖 3- 1. Sn _{3.042} Ga _{0.625} Sb _{1.333} Se ₆ 於SEM電子顯微鏡中選取區域以及點進行表面元素分析測定時之照片。.....	38
圖 3- 2. Sn _{3.042} Ga _{0.625} Sb _{1.333} Se ₆ 之DTA圖形。.....	39
圖 3- 3. Sn _{3.042} Ga _{0.625} Sb _{1.333} Se ₆ 之TGA圖形.....	39
圖 3- 4. Sn _{3.042} Ga _{0.625} Sb _{1.333} Se ₆ 的晶體結構.....	41
圖 3- 5. 由SnSe ₅ 與SbSe ₅ 多面體群組成的Sn _{3.042} Ga _{0.625} Sb _{1.333} Se ₆	43
圖 3- 6. Ga標準品與Sn _{36.5} Ga _{7.5} Sb ₁₆ Se ₇₂ 的EXAFS吸收光譜。.....	50
圖 3- 7. χ _{data} (R)在R空間之振幅配適結果。.....	51
圖 3- 8. (a) Sb/Ga混合填佔、(b) Sn/Ga混合填佔，(c) Ga沒有摻雜之DOS圖形。.....	52
圖 3- 9. (a) Sb2 與Sb5 在結構中的位置；(b) Sb2 與Sb5 之DOS圖。.....	53
圖 3- 10. Sn _{3.042} Ga _{0.625} Sb _{1.333} Se ₆ 電阻(Ω)與導電度(σ)對溫度的趨勢圖。.....	54
圖 3- 11. Sn _{3.042} Ga _{0.625} Sb _{1.333} Se ₆ 之Seebeck係數對溫度趨勢圖.....	55

表目錄

表 2- 1. AgPbSb ₃ Se ₆ 結構中M1，M2 陽離子位置的電子數與填佔率.....	13
表 2- 2. 晶胞常數 $a = 4.1604(17) \text{ \AA}$ 與 $a = 8.321(4) \text{ \AA}$ 之CuPbSb ₃ Se ₆ 擾動位置比較表。	17
表 2- 3. AgPbSb ₃ Se ₆ 晶體數據	22
表 2- 4. AgPbSb ₃ Se ₆ Positional Parameters and Equivalent Displacement Parameters..	23
表 2- 5. AgPbSb ₃ Se ₆ 中各個鍵結長度(\AA).....	23
表 2- 6. AgPbSb ₃ Se ₆ 非等向性熱參數值($\text{\AA}^2 \times 10^3$)	24
表 2- 7. CuPbSb ₃ Se ₆ 之晶體數據資料.....	25
表 2- 8. CuPbSb ₃ Se ₆ Positional Parameters and Equivalent Displacement Parameters .	26
表 2- 9. CuPbSb ₃ Se ₆ 中各個鍵結長度(\AA)	26
表 2- 10. CuPbSb ₃ Se ₆ 非等向性熱參數值.....	27
表 3- 1. Sn _{3.042} Ga _{0.625} Sb _{1.333} Se ₆ 陽離子原子之鍵長判斷	42
表 3- 2. Sn _{36.5} Ga _{7.5} Sb ₁₆ Se ₇₂ 晶體數據資料.....	45
表 3- 3. Positional Parameters and Equivalent Displacement Parameters	46
表 3- 4. Sn _{3.042} Ga _{0.625} Sb _{1.333} Se ₆ 中各個鍵結長度(\AA).....	48
表 3- 5. Sn _{3.042} Ga _{0.625} Sb _{1.333} Se ₆ 非等向性熱參數值 ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)	48



壹. 總論

六A族化合物(chalcogenides)具有多樣化且特殊的物理性質，亦廣泛地做為下一代的應用材料，好比：熱電材料、非線性光學材料、光電材料、螢光材料以及鋰電池（Lithium secondary batteries）的固態電解質^[1-4]。其中可將熱能與電能相互轉換以節約能源的熱電材料勢必成為未來綠色工業的重點發展之一。

對熱電材料而言，其目前所遭遇的最大挑戰為熱能與電能的轉換效率遠不如傳統的冰箱或是發電機，因此提高熱電材料轉換電能與熱能的效率，即熱電優值（ZT值），成為近代科學家們所致力研究的目標。2004年二月，Kanatidis MG發表了化學式為 $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ ^[5]的新穎熱電材料，其ZT值在800K的時候最大可達2.2，遠比現今廣為人知的熱電材料碲化鉍（ Bi_2Te_3 ，室溫時 $ZT \sim 0.52$ ）^[6]或是含有銻（Sb）摻雜的 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ （室溫時ZT值為1.0）^[7]還要來的高出許多！同時，含有過渡元素的六A族化合物在近期又開始被熱烈地研究，主因於框架（Framework）結構的向度（dimensionality）或是摻雜程度可控制六A族化合物中陽離子/六A族元素的比率，一如在氧化物中可達到的比率^[8-9]。

本論文第二部分所探討 $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 為一天然礦物，屬於礦物學中硫磺鹽類(sulfosalt group)的andorite系列，於1987年Sawada H藉由oscillation photography證明其具有超結構型，並定義此礦物之晶體結構。廣義而言，硫磺鹽類在礦物學中被視為金屬及類金屬與六A族的混合物，除了其中的Andorite系列在結構鑑定有不少人投入研究之外，相關的jamesonite系列（ $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$ ）^[10]的結構與磁性之相關特性也被熱烈的探討。

於1967年開始， $\text{SnSe-Sb}_2\text{Se}_3$ 的相平衡系統就開始被探討與研究，然而關於Sn-Sb-S系統的相平衡與晶體化學上的研究，所遭遇到的最大困難為Sn與Sb的硫化酸鹽類(sulphosalts)很難得到大小足以用X光單晶繞射儀鑑定其

結構的晶體！1984年，Smith在SnS-Sb₂S₃這一系列的比例調控合成中合成Sn₃Sb₂S₆，並利用高解析度的TEM^[11]定義出其結構；此結構之後由Parise, Smith & Howard在同年以中子粉末繞射儀^[12]重新測量。然而不管是在Sn₃Sb₂S₆或是SnSb₂X₄(X=S, Se)的研究上，在文獻中顯而易見於此類化合物在結構鑑定是最大的困難。

因此本論文的第三部分乃試圖由SnSe-Sb₂Se₃的相平衡系統延伸出發，探討在加入微量的主族元素以及鹽類後，對其整個結構的影響，或是對晶體的養成是否所幫助。同時利用LMTO對化合物中微量Ga的摻雜模型進行理論計算，探討在不同的情況下化合物的能帶結構是否會有所改變，更進一步地，利用同步輻射之X光吸收光譜與Seebeck係數的測量，協助判定Ga在化合物結構中的情形及摻雜與否。



相關文獻：

- [1] Kanatzidis, M. G.; Sutorik, A. *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, *43*, 151.
- [2] Eichhorn, B. W. *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *42*, 139.
- [3] Matsushita, Y.; Kanatzidis, M. G. *Z. Naturforsch.* **1998**, *53b*, 23.
- [4] Kanno, R.; Hata, T.; Kawamoto, Y.; Irie, M. *Solid State Ionics.* **2000**, *130*, 97.
- [5] Kanatzidis, M. G. *Science* **2004**, *303*, 818.
- [6] Sinani, S. S.; Gordyakova, G. N., *Zhurnal Sakharnoi Promyshlennosti* **1956**, *26*, 1398.
- [7] Venkatasubramanian R. *et al.*, *J. Cryst. Growth* **1997**, *170*, 817.
- [8] Kanatzidis, M. G.; Sutorik, A. *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, *43*, 151.
- [9] Eichhorn, B. W. *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *42*, 139.
- [10] Matsushita Y.; Ueda Y. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7830.
- [11] Parise, J. B.; Smith, P. P. K. *Acta Cryst.* **1984**, *C40*, 1772
- [12] Parise, J. B., Smith, P. P. K.; Howard, C. J. *Mater. Res. Bull.* **1984**, *19*, 503

貳.TMPbSb₃Se₆ (TM=Ag, Cu) 之合成與物性探討

一、摘要：

現今在實驗室中可使用元素態粉末合成純相的AgPbSb₃S₆^[1]，同時成功的將S以Se取代及用Cu取代Ag合成CuPbSb₃Se₆與AgPbSb₃Se₆，其晶胞常數分別為：(a) CuPbSb₃Se₆： $a = 4.1604(17) \text{ \AA}$ ， $b = 13.846(7) \text{ \AA}$ ， $c = 19.972(11) \text{ \AA}$ ， $V = 1150.5(10) \text{ \AA}^3$ ，空間群為 $Cmc2_1$ 的斜方晶系結構；(b) AgPbSb₃Se₆： $a = 4.130(2) \text{ \AA}$ ， $b = 13.730(8) \text{ \AA}$ ， $c = 20.283(12) \text{ \AA}$ ， $V = 1150.0(12) \text{ \AA}^3$ ，空間群為 $P2_12_12_1$ 的斜方晶系結構；且CuPbSb₃Se₆與AgPbSb₃S₆均具有超晶格結構型。AgPbSb₃S₆與AgPbSb₃Se₆在導電度的量測上，電阻值均會隨著溫度的上升而下降，導電度則是隨著溫度上升而緩慢的增加，由此可知AgPbSb₃S₆與AgPbSb₃Se₆均為半導體。



二、前言：

在固態化學的研究中，含有過渡元素的六A族化合物(chalcogenides)在近期又開始被熱烈地研究，主因於框架 (Framework) 結構的向度 (dimensionality) 或是摻雜程度可控制六A族化合物中陽離子/六A族元素的比率，一如在氧化物中可達到的比率^[2-3]。六A族化合物具有相當多樣化且特殊的物理性質，亦能廣泛地做為下一代的應用材料，好比：熱電材料、非線性光學材料、光電材料、螢光材料以及鋰電池 (Lithium secondary batteries) 的固態電解質^[4-5]。

本章節所要探討的六A族化合物，AgPbSb₃S₆，是屬於礦物學中硫磺鹽類(sulfosalt group)的andorite系列^[6-7]。(AgPbSb₃Se₆與CuPbSb₃Se₆則為在實驗下的產物)。廣義而言，硫磺鹽類在礦物學中被視為金屬及類金屬與六A族的混合物，除了其中的 Andorite系列在結構鑑定有不少人投入研究之外，相關的jamesonite(FePb₄Sb₆S₁₄)^[8]系列的結構與磁性之相關特性也被熱烈

的探討。

Andorite的系列相當於在硫化酸鹽類礦物 (sulphosalts minerals) 結構的相關系列中結晶成單斜晶系(monoclinic)或斜方晶系(orthorhombic)的系統，且具有正交或是接近正交的晶胞，其晶胞常數為 $a = 13.0 \text{ \AA}$ ， $b = 19.2 \text{ \AA}$ ， $c = (4.3 \times n) \text{ \AA}$ ， $n=2, 4, 6$ 和 24 。1945年，Nuffield提出andorite的系列中其彼此間的次單胞 (subcell) 均非常的相似^[9]。1958年，Hellner發表senandorite和fizelyite的subcell結構^[10]。1971年Kawada & Hellner定義在senandorite的次晶胞平均結構中，Sb跟Ag的原子在統計上是分佈在同一個位置上^[5]。因此Sakawa H推論在 $n = 1$ 的次晶胞中原本在同一個位置有混合填佔現象的Sb與Ag原子，當結構擴大至超晶格結構型($n = 6$)時，Sb與Ag會被分開在各自具代表性的位置上。

雖然在1987年Sawada H藉由 oscillation photography 發現 andorite 具有超晶格 (super lattice)，但其所使用的繞射數據僅取 757/2028 個點，且在結構分析上僅考慮等向性(isotropic)熱參數值，雖得到較好的 R 值不過結構的可信度也相對降低(在文獻中其每個原子均完全填滿，無混合佔據發生)。

於本章節中，以高溫燒結合成純相的 $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 、 $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 以及 $\text{CuPbSb}_3\text{Se}_6$ ，並藉由X光單晶繞射儀鑑定其晶體結構，確定Ag與Sb的位置，以及當Ag被Cu取代時，其結構是否會有所變化。同時，試著藉由線性原子球軌道模型 (linear muffin tin orbitals, LMTO) ^[11]計算能帶結構的變化、電導係數的測量來瞭解 $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 、 $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 以及 $\text{CuPbSb}_3\text{Se}_6$ 個別物性與相關性。

三、實驗步驟與流程：

3-1 化合物之合成與長晶

$\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 、 $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 與 $\text{CuPbSb}_3\text{S}_6$ 的合成採用置於充滿氫氣、無水

的手套箱的元素態銀 (Ag, Silver, Alfa Aesar, 95%), 銅 (Cu, Copper, Alfa Aesar, 99.90%), 鉛 (Pb, Lead, Alfa Aesar, 99.90%), 銻 (Sb, Antimony, Alfa Aesar, 99.5%), 硫 (S, Sulfur, Alfa Aesar, 99.5%) 與硒 (Se, Selenium, Alfa Aesar, 99.999%) 粉末當起始物, 依照莫爾數之比例不同 (1/1/3/6) 計算每種起始物之重量, 混合成總重約 0.5 克的粉末後將其填裝至石英管中 (長 10 公分, 內徑 9 公釐)。從手套箱傳遞出來後, 將管中之氬氣利用真空系統抽走, 並用氫氧焰將石英管封住, 使其內部真空達 10^{-4} Torr 以下。將封好之石英管置入高溫爐內, 以 12 小時升至 800°C 並停留 40 小時後再緩慢地以 36 小時降至 700°C 後自然降溫; 破真空取出樣品為具有銀灰色金屬光澤之融熔塊狀物, 表面孔洞附有少量針狀晶體。將 800°C 緩慢降溫至 600°C 的時間拉長為兩天, 可得到較大的具銀灰色金屬光澤之針狀晶體。破真空取出之樣品各別磨成粉末後用 X 光粉末繞射儀測量 (Bruker AXS D8 Advance; Leipzig, Germany), 以資料庫鑑定比對確定 $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 與資料庫相符, $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 與 $\text{CuPbSb}_3\text{Se}_6$ 經 JCPDS 資料庫 (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 鑑定比對後確定為未知化合物。利用長時間的 X 光粉末繞射儀測量所得到的粉末繞射圖譜與 GSAS^[16-17] 模擬的粉末繞射圖相比較可確定 $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 為純相。合成的 $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$, $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 與 $\text{CuPbSb}_3\text{Se}_6$ 均可以在空氣中穩定的存放兩個禮拜以上。 $\text{CuPbSb}_3\text{S}_6$ 的合成上只得到二元與三元雜相化合物。試圖合成 Au 與 Te 系列的四元化合物, 但沒有成功。

3-2 晶體結構解析

3-2-1. $\text{AgPbSb}_3\text{X}_6$ (X = S, Se) 之晶體結構解析

由於實驗室中合成的純相 $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 經由 CAD4 X-ray 單晶繞射儀在不同的 θ 、 φ 、 ω 方向偵測出 25 個繞射訊號所計算晶體之晶胞與文獻上具有超結構型的 $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 之晶胞並不完全吻合, 為證明此乃由於 CAD4 X 光單

晶繞射儀無法偵測到晶體中超結構型部分所產生較弱的繞射訊號(satellite reflection)，先以CAD4 X光單晶繞射儀再確定AgPbSb₃S₆晶體的晶胞後，沿a軸（即文獻上之c軸）照Axial-photo（圖 2-1）。

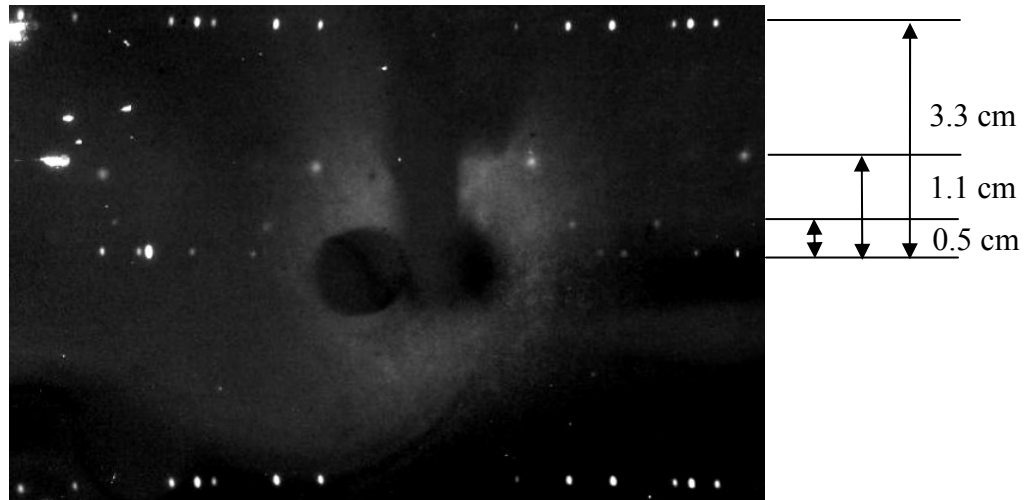


圖 2- 1. AgPbSb₃S₆沿a軸照Axial Photo。

由圖 2-1 中可以看到在最強繞射點層的中間仍有兩層微弱的繞射訊號，量測照片上繞射點層之間的距離（分別為 0.5，1.1，3.3cm）、相片與晶體的距離（18.2cm）還有繞射波長（ $\lambda_{Mo} = 0.71 \text{ \AA}$ ）可以反推出在實驗室所合成的AgPbSb₃S₆的確與文獻上所描述的相同具有超晶格，且沿著a軸分別成 1 倍，3 倍與 6 倍的關係^[12]。如下表所示，繞射點間距為 3.3cm所推算出來的a值與CAD4 X光單晶繞射儀先前所計算出來的晶胞a值（4.26 \AA ）相近，而繞射點間距為 1.1cm與 0.5cm所推算出來的a值為利用Axial-photo所找到屬於超晶格的a值。

距離（晶體-照片）(cm)	距離（繞射點間距）(cm)	a(\AA)
18.2	0.5	25.8
18.2	1.1	11.9
18.2	3.3	3.98

AgPbSb₃Se₆在比對各種資料庫確定為未知相，然而挑取AgPbSb₃Se₆樣

品中細長的銀灰色針狀晶體於CAD4 X光單晶繞射儀所偵測到的繞射訊號強度不夠，於是使用清華大學貴儀中心X光單晶繞射儀(CCD, Single-crystal diffractometer)收集半個球(1/2 hemisphere)，共收集2070張照片，每張照片時間為60秒。數據由軟體Smart^[13]檢查其晶體品質並利用Gemini^[14]軟體先行分離與篩選繞射點，吸收校正用SaintPlus軟體^[13]來計算，經由SHELX軟體^[15]所分析得到的AgPbSb₃Se₆結構模型為斜方晶系(orthorhombic)的晶胞，系統相消(systematic absence)之模型中得知P2₁2₁2₁可得到最好之空間群，晶胞常數為a = 4.130(2), b = 13.730(8), c = 20.283(12), V = 1150.0(12)。

利用Atoms軟體畫出AgPbSb₃Se₆經SHELX軟體收集數據所分析出來的模型結構，其各個原子間的鍵結、空間中的排列確實與文獻上AgPbSb₃Se₆的結構相同。為確定在AgPbSb₃Se₆中是否同AgPbSb₃Se₆一樣具有超結構型，先將送測CCD X光單晶繞射儀的晶體一樣以CAD4 X光單晶繞射儀沿a軸照Axial-photo，但由於針狀晶體太細，無法從照片上得到較強的繞射訊號，因此我們試著由CCD X光單晶繞射儀的數據中重新分析，將原本晶胞中的a軸擴大為兩倍再以SaintPlus軟體進行吸收校正的計算與積分，最後由SHELX軟體所分析得到的AgPbSb₃Se₆結構模型並沒有原來的理想(R值變高)。總和以上結果，AgPbSb₃Se₆結構中超晶格存在與否於此並無法確切的判定。

由Atoms軟體所得到的模型來反推一個理論計算的AgPbSb₃Se₆粉末圖譜，並與實驗上AgPbSb₃Se₆的長時間粉末圖譜相互比對，可以知道於實驗室中合成的AgPbSb₃Se₆幾乎接近為純相。單晶數據、原子於結構中的位置、鍵結長度與非等向性熱參數表如4-2中2-3至2-6所示。

3-2-2. CuPbSb₃Se₆之晶體結構解析

同AgPbSb₃Se₆的部分，CuPbSb₃Se₆在比對各種資料庫後確定為未知相。由於CuPbSb₃Se₆樣品中沒有明顯的針狀結晶，是故先行挑選數個具有

光滑平面的柱狀體與菱形狀晶體以CAD4 X光單晶繞射儀偵測搜尋 25 個繞射訊號來計算晶體的晶胞。由於所得到CuPbSb₃Se₆晶胞與AgPbSb₃Se₆的晶胞常數相似且在X光粉末繞射圖譜的相互比對中兩者極為相似但繞射鋒有些微向高角度偏移的傾向，表示體積變小且有合成CuPbSb₃Se₆的可能；因此挑選一個較好的菱形狀晶體，再以清華大學貴儀中心CCD X光單晶繞射儀收集半個球（1/2 hemisphere）的數據，共收集 2070 張照片，每張照片時間為 60 秒。數據由軟體RLATT分析發現為多晶，於是先利用RLATT軟體進行繞射點之判斷、分離與篩選後以Gemini和Smart軟體重新進行運算（ $I/\sigma > 30$ ），吸收校正一樣同AgPbSb₃Se₆使用SaintPlus軟體來計算。經由SHELX軟體所分析得到的CuPbSb₃Se₆結構模型為斜方晶系的晶胞，系統相消之模型中得知Cmc2₁可得到最好之空間群，晶胞常數為 $a = 4.1604(17) \text{ \AA}$ ， $b = 13.846(7) \text{ \AA}$ ， $c = 19.972(11) \text{ \AA}$ ， $V = 1150.5(10) \text{ \AA}^3$ ， $R_1 / wR_2 / GOF = 0.0508 / 0.1102 / 1.126$ 。詳細的晶體資料如 4-2 表五所示；原子於結構中的位置、鍵結長度與非等向性熱參數表如 4-2 中 2-7 至 2-10 所示。

利用Atoms軟體畫出CuPbSb₃Se₆經SHELX收集數據所分析出來的模型結構，各個原子間的鍵結、空間中的排列與文獻上AgPbSb₃Se₆的結構相同，但是結構中某一處Sb與Cu混合填佔的位置有擾動的情況發生，推測在CuPbSb₃Se₆的部分一樣有超結構型存在。將晶體試著以CAD4 X光單晶繞射儀沿a軸照Axial-photo，得到圖 2-2。由圖中可以看到在最強繞射點層的中間有一層微弱的繞射訊號，量測照片上繞射點層之間的距離（分別為 1.5，3.0cm）、相片與晶體的距離（18.2cm）還有繞射波長（ $\lambda_{Mo} = 0.71 \text{ \AA}$ ）可以證明經由實驗合成的CuPbSb₃Se₆的確具有超晶格，且與AgPbSb₃Se₆一樣沿著a軸成倍數關係，於此觀察到CuPbSb₃Se₆的超晶格乃沿著a軸增為兩倍。

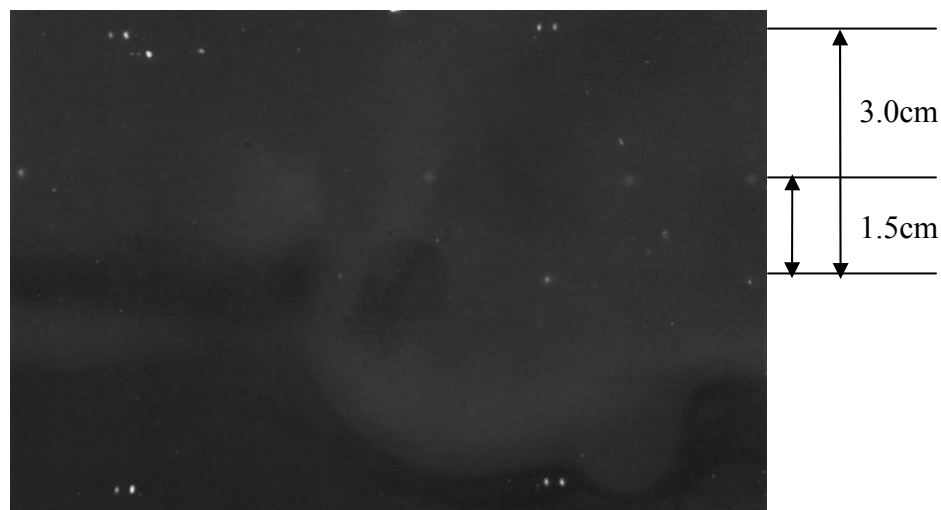


圖 2- 2. CuPbSb₃Se₆沿a軸照Axial Photo。

距離（晶體-照片）(cm)	距離（繞射點間距）(cm)	a(Å)
18.2	1.5	8.64
18.2	3.0	4.36

如上表所示，繞射點間距為 3.0cm 所推算出來的 a 值為 CAD4 X 光單晶繞射儀先前所計算出來的晶胞 a 值(4.16 Å)，而繞射點間距為 1.5cm 所推算出來的 a 值為利用 Axial-photo 所找到屬於超晶格的 a 值。

由 CCD X 光單晶繞射儀收集的數據中重新分析時，收集 CCD 照片中訊雜比 (I/σ) 5~30 的繞射點，並用 RLATT 去進行分析，可以明顯的發現到 CuPbSb₃Se₆ 的晶胞在 a 軸有超晶格的繞射點存在！重新收集數據後，在 Smart 軟體部分將晶胞的 a 軸擴大為兩倍後以 SaintPlus 軟體進行吸收校正的計算與積分，最後由 SHELX 軟體所分析得到新的 CuPbSb₃Se₆ 結構模型為斜方晶系的晶胞，空間群為 $P2_12_12_1$ ，晶胞常數為 $a = 8.321(4) \text{ \AA}$ ， $b = 13.846(7) \text{ \AA}$ ， $c = 19.972(11) \text{ \AA}$ ， $V = 2301(2) \text{ \AA}^3$ ， $R_1 / wR_2 / \text{GOF} = 0.0790 / 0.2574 / 1.040$ 。在 CuPbSb₃Se₆ 的超結構型中，Sb 與 Cu 原子混合填佔的位置仍然有擾動的情形發生，合理的推測是由於 CuPbSb₃Se₆ 與 AgPbSb₃Se₆ 晶體結構相同，因此當原子半徑較小的 Cu 填入 Ag 的位置時會有擾動的情形發生。以代數法計算 Cu 與 Sb 混合填佔的比例，同時微調結構中 Pb 原子與 Cu 原子以及 Pb 原子與 Sb

原子混合填佔的比例以求達到價電平衡，最後可得到化合物化學式為 $\text{Cu}_{1.033}\text{Pb}_{0.967}\text{Sb}_3\text{Se}_6$ 。

3-3 表面元素分析 (EDS)

挑取 $\text{AgPbSb}_3\text{X}_6$ ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) 樣品中銀灰色的類柱狀結晶，以掃描式電子顯微鏡 (Hitachi SEM-S4700) 確定樣品的位址以及選取一較光滑無雜質之平面 (圖 2-3)，任意選取三個點 (spot) 以及一個面 (area) 利用 SEM 配備的能量散佈分析儀 (EDS, Energy Dispersive Spectrometer) (Hitachi H-7500) 來求其化學組成。其主要是利用樣品受到電子束撞擊所產生的特性 X 射線，以測出樣品中所含之金屬特性 X-ray 強度與其對應元素百分率之關係。

$\text{AgPbSb}_3\text{X}_6$ ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) 的測定結果雖無法準確地定義出每個元素的真實比例，但可以確定無其他雜質元素存在。 $\text{CuPbSb}_3\text{Se}_6$ 的樣品中並無發現明顯的針狀晶體，於是挑選具有光滑平面之柱狀晶體進行元素分析，測定結果同 $\text{AgPbSb}_3\text{X}_6$ ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) 無法準確的定義出每個元素的真實比例 (EDS 所測得 $\text{Ag}/\text{Pb}/\text{Sb}/\text{Se}$ 比例為)，但可確定無其他雜相存在。

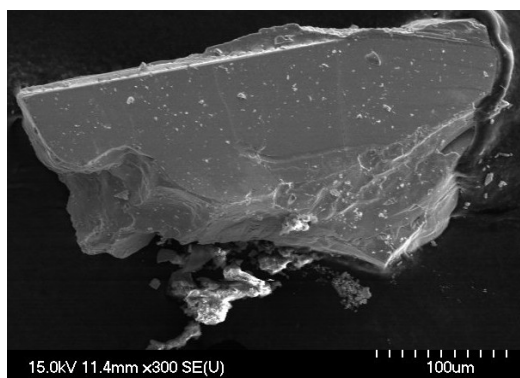


圖 2- 3. $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 於 SEM 之照片

3-4 能帶結構計算

於Linux作業平台 (Suse) 上藉由線性原子球軌道模型 (linear muffin tin orbitals, LMTO) 的模擬計算，可分別得到AgPbSb₃Se₆與AgPbSb₃S₆的理論能帶架構；考量到所使用的軟體程式模型無法模擬CuPbSb₃Se₆結構中擾動原子的熱振動情形，於本章節中將不再對CuPbSb₃Se₆的能帶結構計算進行探討。由於在AgPbSb₃Se₆的晶體解析中沒有超晶格的發現，因此AgPbSb₃Se₆的能帶架構計算模型是直接套用AgPbSb₃Se₆的晶體模型下去做理論模擬計算；此種方式的計算是合理的也較具有比較性，因為AgPbSb₃Se₆的晶胞確實為AgPbSb₃S₆結構中的次單胞之一，最後計算所得到的能帶結構模型與能階密度圖(DOS, Density of State)將與其他物性測量結果一併於後文討論。其中，根據AgPbSb₃Se₆與AgPbSb₃S₆的大小和對稱，為 14×10×10 獨特k points 在first Brillouin zone中有多於三百個點以上 (i.e., 384 of 1400 k points)。



四、結果與討論：

4-1 晶體結構

4-1-1. AgPbSb₃Se₆

AgPbSb₃X₆(X=S, Se)的晶體結構空間群分別為 $Pn2_1a$ 以及 $P2_12_12_1$ 。由於AgPbSb₃Se₆的部分並沒有發現如同文獻上的超結構型，因此本章節的討論中，將AgPbSb₃Se₆視為不具有超晶格的化合物來進行結構上的分析。AgPbSb₃Se₆的晶體結構中Pb的位置 (圖 2-4, 紅色原子) 有與Sb (圖 2-4, 粉紅色原子) 發生混合填佔的情形，Sb2 的位置 (圖 2-4, 綠色原子，則是有空洞的情形，其他的Sb與Ag原子 (圖 2-4, 藍色原子) 的位置均為完全填佔。

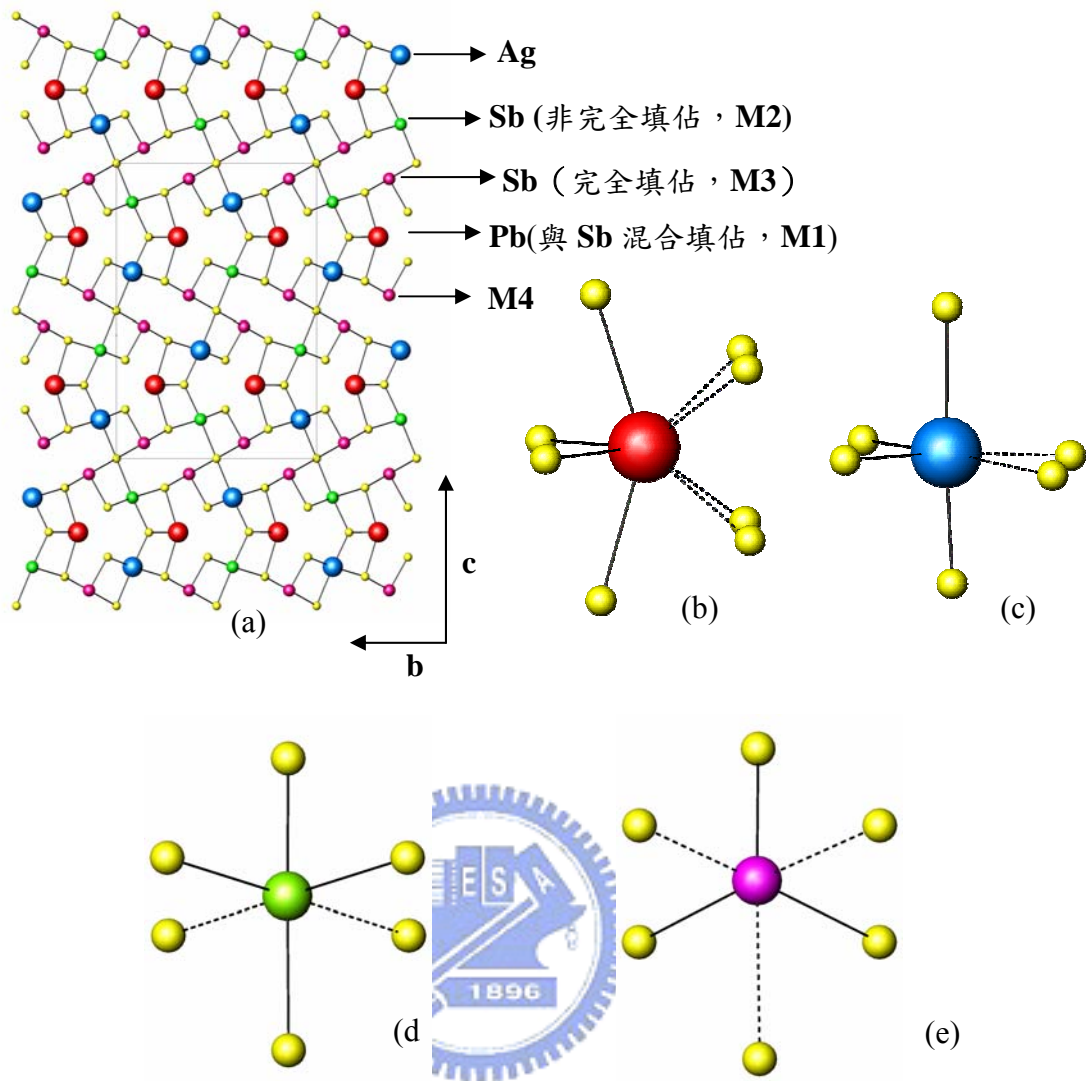


圖 2- 4.(a) $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ (沿a軸看下去)；(b) Pb之 8 配位環境；(c) Ag之 6 配位環境；
(d) Sb_2 (M2) 之 6 配位環境；(e) Sb_4 (M3) 之 6 配位環境。

如表 2-1 所示，在 $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 的結構中，雖然 Sb 與 Ag 各自填佔在不同的位置，但 Sb 在 M2 的位置中並沒有完全填佔，且 Pb 所填佔的 M1 位置有 Sb 與之混合填佔的情形發生。由於 M2 的位置其於 SHELX 軟體中計算而得的理論電子數為 44.52，無法以 Sb/Ag (原子序：51/47) 混合填佔來解釋；雖由 SHELX 軟體計算過程中的 Largest diff. peak 可看出尚有剩餘約 3 個電子，即若改以 Ag 填入 M2 的位置可視為 Ag 完全填滿的狀態，但卻無法達到價電平衡。因此假設在 M2 位置有空洞(vacancy)的情況，而於 M2 位置未全數填佔的 Sb 會部分地跑到 M1 的位置與 Pb 產生混合填佔；此假設可將原本之化學式

修正為 $\text{AgPb}_{1-\delta}\text{Sb}_{3+2/3\delta}\text{Se}_6$ ($\delta=0.34$ ，為未填佔M2 位置而跑到M1 位置與Pb混合填佔的Sb原子)，更符合價電平衡。

表 2- 1. $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 結構中M1，M2 陽離子位置的電子數與填佔率

陽離子	相對電子數	填佔率
Pb(M1) / Sb	71. 43	0. 659 / 0. 341
Sb2(M2)	44. 52	0. 873
M3	51	1
M4	51	1

所有的Sb在senandorite結構中均具有相似的配位環境：每個Sb原子均位在八面體位置(octahedral site)以六配位的方式作鍵結，可與較遠的Se原子形成一個扭曲的八面體。扭曲的 SbSe_6 八面體由三個較短的Sb-Se鍵(2.65~2.76 Å)與三個較長的Sb-Se鍵(2.89~3.12 Å)所構成，每個 SbSe_6 八面體之間以共用邊的方式連結成3D的波浪結構(圖 2-5，綠色多面體)。

Ag原子在 $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 結構中的配位環境與Sb相似，與周圍的Se原子形成一扭曲的八面體，乃由四個較短的Ag-Se鍵(2.62~2.97 Å)與兩個較長的Ag-Se鍵(3.07~3.12 Å)所構成。雖然在Ag的化合物中其最常見的配位環境為線型的X-Ag-X，但是當Ag的配位基為S，Se，P與As時，三配位或是四配位則是較常見的情形^[18]。若將Ag與周遭的Se繪成 AgSe_6 的扭曲八面體群，會發現其與M2 所形成的八面體群以共用邊相互連結(圖 2-5，藍色多面體)。