

個的滑面 (glide)，沒有鏡面 (mirror)。與 $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 具有相同結構的化合物還有 $\text{AgPbBi}_3\text{S}_6$ <sup>[19]</sup> (圖 2-7)，兩者之間的差異在於Pb原子以及Bi ( $\text{AgPbBi}_3\text{S}_6$ )和Sb ( $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ )原子的鍵結情形。

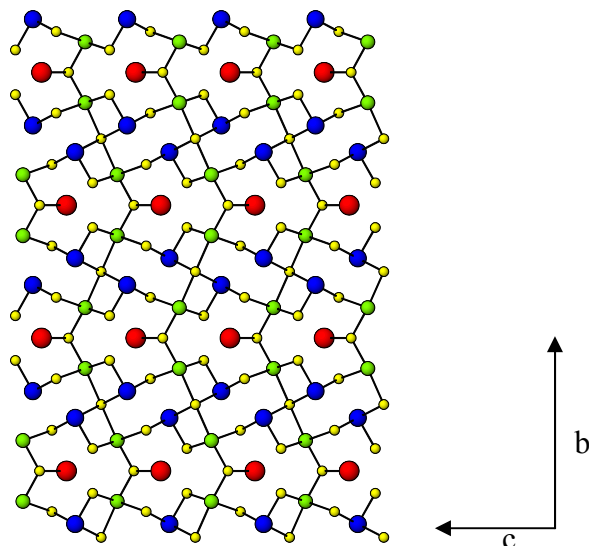


圖 2-7.  $\text{AgPbBi}_3\text{S}_6$ 之 $Cmc2_1$ 結構，藍色為Bi原子，紅色為Pb原子，綠色為Ag/Bi原子混合填佔。

#### 4-1-2. $\text{CuPbSb}_3\text{Se}_6$

使用CAD4 X光單晶繞射儀中偵測繞射訊號後計算得到的 $\text{CuPbSb}_3\text{Se}_6$ 晶胞常數與 $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 的晶胞常數非常相近，因此在晶體解析時以CAD4單晶繞射儀計算得到的晶胞常數作為基準進行解析；當晶胞常數為 $a = 4.1604(17) \text{ \AA}$ ， $b = 13.846(7) \text{ \AA}$ ， $c = 19.972(11) \text{ \AA}$ ， $V = 1150.5(10) \text{ \AA}^3$ ，空間群為 $Cmc2_1$ 的斜方晶系結構，經由一次直接法與數次最小平方法精算後，可得到 $R_1 / wR_2 / \text{GOF} = 0.0508 / 0.1102 / 1.126$ ，達價電平衡的化合物化學式為 $\text{Cu}_{0.84}\text{Pb}_{1.13}\text{Sb}_{2.98}\text{Se}_6$ 。然而以Atoms軟體繪出其結構時，可以明顯看到在M11的位置出現disorder的情形 (如圖 2-8 所示，紅色為Pb原子，粉紅色為Sb原子，深藍色為Pb與Cu原子混合填佔(M22)，淺藍色為Sb未完全填佔(M11)，黃色為Se原子)。

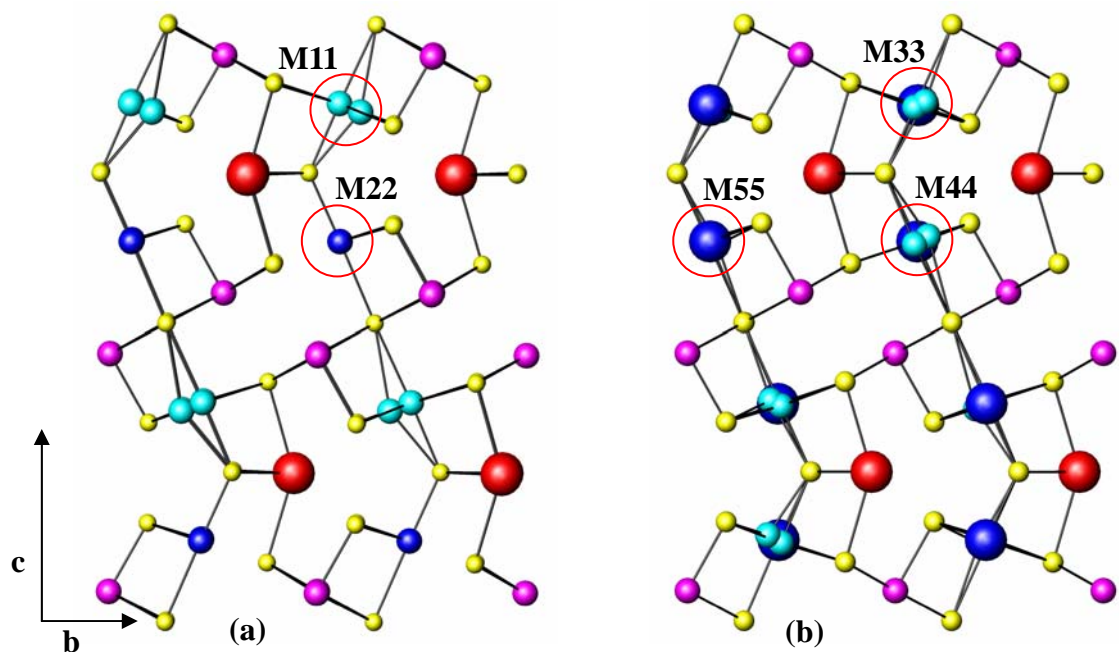


圖 2- 8. (a) 晶胞常數 $a=4.1604(17)$  Å與(b)  $a = 8.321(4)$  Å沿a軸看下去的CuPbSb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub>結構。

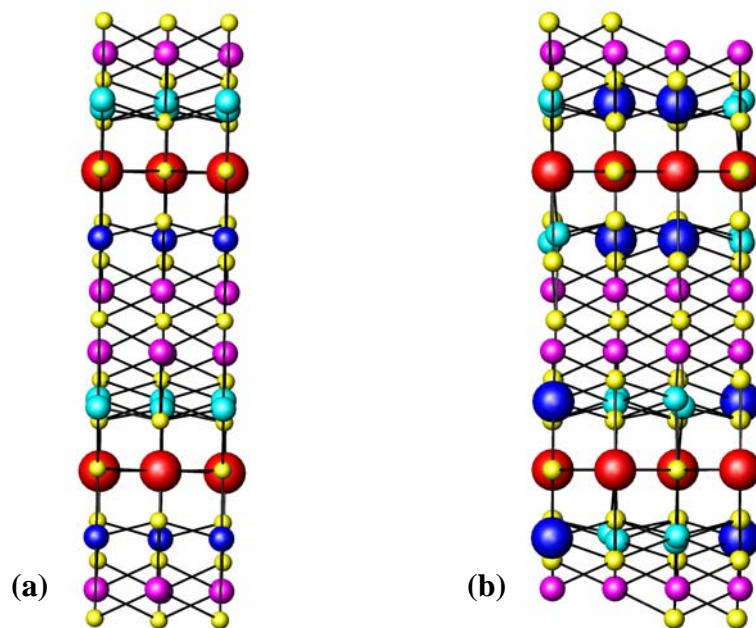


圖 2- 9. (a) 晶胞常數 $a = 4.1604(17)$  Å, (b)  $a = 8.321(4)$  Å沿b軸看下去的CuPbSb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub>結構。

在SHELX軟體的分析中，M11 位置是由Sb原子不完全的填佔，相當於AgPbSb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub>結構中M2(Sb/vacancy)的位置，配位環境均為六配位。倘若不考慮AgPbSb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub>結構中，連接兩層不同方向波浪狀 3D結構的橋樑的Pb原子附近所填入的陽離子種類，其化學環境與可填入的原子大小（以價態半徑為

考量)是一樣的；因此M11位置與AgPbSb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub>結構中Ag(價態半徑 1.29 Å)的位置均具有相同的空間，所以M11的位置由Sb原子填入時，由於Sb原子在帶正三價電荷六配位的環境時，其價態半徑為 0.9 Å，所以M11位置的擾動情況是合理的存在。

以Atoms軟體分析M11中兩個擾動原子的距離為 0.76 Å，明顯地較一般原子振動的距離偏高；由於在處理CCD X光單晶繞射儀所收的數據時發現CuPbSb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub>的繞射訊號沿著a軸有超晶格存在，所以將原本的晶胞常數固定並將a值延伸兩倍，經SaintPlus與SHELX一次直接法與數次最小平方法精算後最後得到晶胞常數a = 8.321(4) Å，b = 13.846(7) Å，c = 19.972(11) Å，V = 2301(2) Å<sup>3</sup>，空間群為P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>的斜方晶系結構，R<sub>1</sub> / wR<sub>2</sub> = 0.0644 / 0.1670，其結構如圖 2-8 (b)所示。將晶胞常數分別為a = 4.1604(17) Å與 8.321(4) Å的CuPbSb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub>結構中有擾動情況的位置作比較(圖 2-8 (a)與(b)中的M11，M33，M44位置)：M22位置的原子是由Pb與Cu原子以 0.144/0.856 的比例混合填佔，沒有擾動的現象；在晶胞常數沿a軸變為兩倍的CuPbSb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub>結構中，M33與M44的位置同M11都有原子擾動的情形，其原子擺盪的幅度分別為 0.604 Å與 0.453 Å；M55的位置同M22由Pb與Cu原子混合填佔。兩者擾動位置的比較如下表 2-2 所示：

表 2- 2. 晶胞常數a = 4.1604(17) Å與a = 8.321(4) Å之CuPbSb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub>擾動位置比較表。

CuPbSb <sub>3</sub> Se <sub>6</sub>	a = 4.1604(17) Å	a = 8.321(4) Å
相對應位置	M11 (Sb/Cu)	M33 (Sb/Cu)
擾動距離	0.760 Å	0.604 Å
相對應位置	M22 (Pb/Cu)	M44 (Sb/Cu)
擾動距離	無	0.453 Å

從圖 2-8 可以明顯的看出，當CuPbSb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub>的晶胞常數放大後結構中的變化趨勢可以看得更加清楚。除有擾動情形的位置其原子熱振動參數變得較

小且合理，由Pb與Cu原子混合填佔的位置(M55)與擾動位置(M33、M44)在結構中出現的趨勢也明朗化為前後交錯交替出現(如圖 2-9 (a)與(b))。然而結構中Sb原子與Cu原子混合填佔位置所產生的原子擾動仍無法解決，且為使整個化學式達到價電平衡所做的原子比例微調使wR2 值大幅上升，因此於晶體數據資料上仍以較小的晶胞常數為主，而結構的比較上在此則以較小的晶胞常數之結構與AgPbSb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub>的晶體結構作相互討論。

#### 4-1-3. AgPbSb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub>，CuPbSb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub>與其他相同結構化合物

CuPbSb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub>與AgPbSb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub>的晶體結構空間群分別為Cmc2<sub>1</sub>與P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>，兩者原子的配位環境與鍵結方式近乎完全相同，然而當AgPbSb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub>結構中的Ag原子被同族的Cu原子取代時，不僅有了擾動情況的產生，原本在AgPbSb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub>中有空洞產生的Sb原子(圖 2-10(b)中之M2)與Ag原子完全填佔的位置在CuPbSb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub>的結構(圖 2-10 (a)中之M2'與M2")中有了不同的表現。



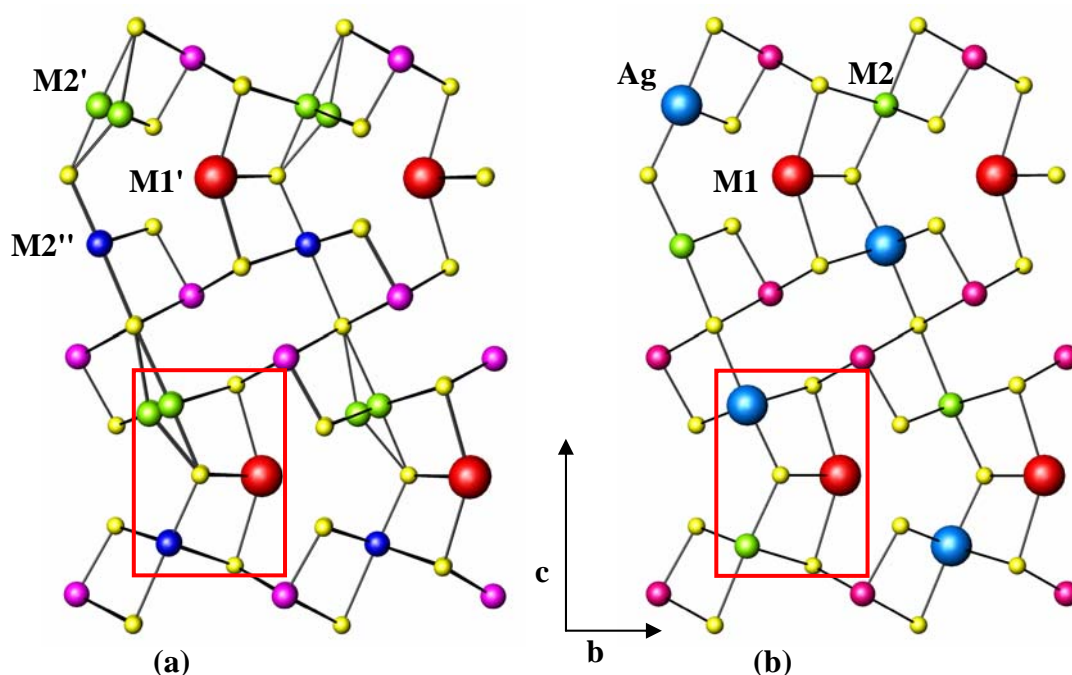


圖 2- 10. (a)  $\text{CuPbSb}_3\text{Se}_6$ ，(b)  $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 沿a軸看下去之結構。

圖 2-10 中  $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 與  $\text{CuPbSb}_3\text{Se}_6$ 過渡元素填入位置之電子密度如下表所示：

$\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$	M2(Sb/vacancy)	Ag
電子數	44.523	47
$\text{CuPbSb}_3\text{Se}_6$	M2'(Sb/ vacancy)	M2''(Pb/Cu)
電子數	48.297	36.632

$\text{CuPbSb}_3\text{Se}_6$ 結構中M2'在上一部份的討論中，視為與  $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 結構中M2位置一樣由Sb原子單獨填入(Largest diff. peak結果尚有剩餘約4個電子)且有空洞產生，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。微調M1'位置Pb與Sb填佔的比例以達價電平衡，可得到化學式為  $\text{Cu}_{0.84}\text{Pb}_{1.13}\text{Sb}_{2.98}\text{Se}_6$ 。

然而，上表中M2'位置的電子數為48.297，亦可視為由Cu與Sb原子混合填佔(原子序：29/51)，其所處配位環境之價態半徑Cu/Sb為0.91/0.9 Å，因此有擾動情形發生是合理的。以此假設重新以代數法計算後，可得到達價電平衡的化學式為  $\text{Cu}_{0.97}\text{Pb}_{0.96}\text{Sb}_{3.07}\text{Se}_6$ ，但由於以M2'位置電子數去計算此位

置Cu原子所混合填佔的比例並不高，因此M2'位置仍視為與AgPbSb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub>結構中M2位置一樣為Sb/vacancy的情形。

由上述討論以及上表中的電子數可以歸納，相同結構中作為連接兩層不同方向波浪狀3D結構的橋樑的Pb原子附近的陽離子（如圖2-10中紅色畫框所標示）傾向有過渡金屬的填入，以及Sb原子的不完全填佔。

具有相同結構的AgPbBi<sub>3</sub>S<sub>6</sub>與AgSnBi<sub>3</sub>S<sub>6</sub>（圖2-11(a)與(b)）相同結構位置的電子數如下表所示，其中M3'與M3''均為Bi與Ag原子混合填佔的位置。

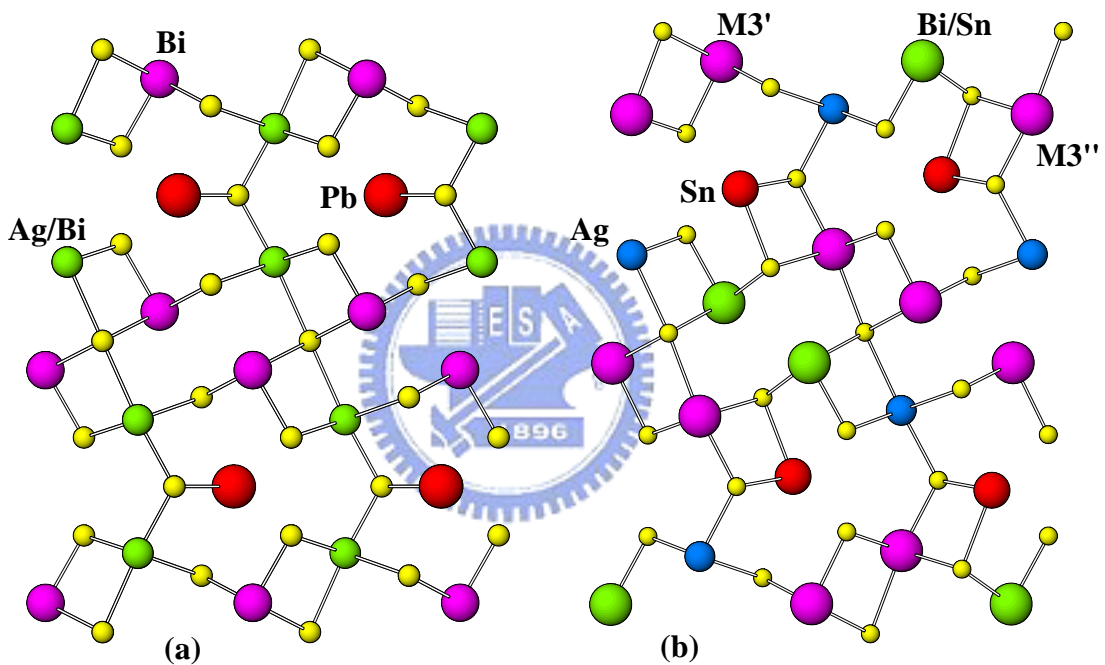


圖 2-11. (a)AgPbBi<sub>3</sub>S<sub>6</sub>，(b)AgSnBi<sub>3</sub>S<sub>6</sub>延a軸看下去之結構。

AgPbBi <sub>3</sub> S <sub>6</sub>	Ag/Bi	
電子數	65	
AgSnBi <sub>3</sub> S <sub>6</sub>	M3' (Bi/Ag)	M3'' (Bi/Ag)
電子數	76.268	70.064

將圖2-10與圖2-11相比對，圖2-11中M3''的位置相當於圖2-10中M2的位置，而且M3''位置的電子數比M3'位置的電子數略少；顯示雖然其他六配位的位置也有Ag原子與之產生混合填佔的可能，但在相同的AgPbSb<sub>3</sub>S<sub>6</sub>結

構中作為連接兩層不同方向波浪狀 3D 結構的橋樑原子附近的陽離子（如圖 2-10 紅色畫框所標示）會更傾向有過渡金屬的填入。

由上表中 M3' 與 M3'' 的電子數以及圖 2-11 兩者的比較，無法明確地判斷在  $\text{AgPbBi}_3\text{S}_6$  與  $\text{AgSnBi}_3\text{S}_6$  的結構中，M3' 是否同 M2 位置一樣有 vacancy 的存在；因為 Ag 與 Sn 的原子序相近（原子序：47/50），所以 M3' 與 M3'' 的位置除了可視為 Bi/Ag 混合填佔外，亦有可能為 Bi/Sn 的混合填佔。若能合成化合物  $\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$ ，將有助於更進一步地瞭解 M3' 與 M3'' 位置的真實情況。

## 4-2 晶體結構解析數據

以 CCD X-ray 單晶繞射儀收集數據，經由 SHELXTL 軟體所分析得到的  $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$  結構模型為斜方晶系的晶胞，空間群為  $P2_12_12_1$ ；與  $\text{CuPbSb}_3\text{Se}_6$  結構模型為斜方晶系的晶胞，空間群為  $Cmc2_1$ 。詳細的晶體資料、原子於結構中的位置、鍵結長度與非等向性熱參數表如表 2-3~2-10 所示。



表 2- 3. AgPbSb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub> 晶體數據

Empirical formula	AgPbSb <sub>3</sub> Se <sub>6</sub>
Formula weight	1154.07
Temperature	273(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	orthorhombic
Space group , Z	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> , 4
<i>a</i> [Å]	4.130(2)
<i>b</i> [Å]	13.730(8)
<i>c</i> [Å]	20.283(12)
Volume	1150.0(12) Å <sup>3</sup>
Density (calculated)	6.6681 g/cm <sup>3</sup>
F(000)	1458
Absorption coefficient	31.611 mm <sup>-1</sup>
Crystal size	0.4 x 0.03 x 0.33 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.79 to 28.32°
Index ranges	-5 ≤ <i>h</i> ≤ 5, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Independent reflections	2881 [R(int) = 0.0748]
Completeness to theta = 28.32°	99.8 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2881 / 0 / 103
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.045
Final R indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0692, wR <sub>2</sub> = 0.1153
Largest diff. peak and hole	3.629 and -1.752 e.Å <sup>-3</sup>

$$R_1 = \frac{\sum || F_0 | - | F_c ||}{\sum | F_0 |} \quad wR_2 = \left\{ \frac{\sum [ w(F_0^2 - F_c^2)^2 ]}{\sum [ w(F_0^2)^2 ]} \right\}^{1/2}$$



表 2- 4. AgPbSb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub> Positional Parameters and Equivalent Displacement Parameters

	x	y	z	U(eq)	Occp.
<b>M1A</b>	0.2505(9)	0.1921(1)	0.2500(2)	41(1)	0.659(12)( <b>Pb1</b> )
<b>M1B</b>	0.2505(9)	0.1921(1)	0.2500(2)	41(1)	0.341(12)( <b>Sb1</b> )
<b>Sb(2)</b>	0.2504(13)	0.0798(3)	0.6325(2)	32(1)	0.873(8)
<b>Sb(3)</b>	0.2469(11)	0.3627(2)	0.5525(1)	26(1)	1
<b>Sb(4)</b>	0.2513(11)	0.3627(2)	0.9473(1)	22(1)	1
<b>Ag(5)</b>	0.2499(14)	0.0802(3)	0.8676(2)	36(1)	1
<b>Se(6)</b>	0.2514(13)	0.4560(3)	0.8346(2)	21(1)	1
<b>Se(7)</b>	0.2450(16)	0.2584(3)	0.0995(2)	23(1)	1
<b>Se(8)</b>	0.2564(17)	0.2586(3)	0.4012(2)	25(1)	1
<b>Se(9)</b>	0.2489(17)	0.1619(1)	0.7505(3)	28(1)	1
<b>Se(10)</b>	0.2472(19)	0.4558(3)	0.6660(2)	21(1)	1
<b>Se(11)</b>	0.2600(18)	0.0003(4)	0.5001(3)	28(1)	1

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

表 2- 5. AgPbSb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub>中各個鍵結長度(Å)

Pb(1)-Se(9)	2.873(6) ×2	Sb(3)-Se(11)	3.010(8) ×2
Pb(1)-Se(9)	2.883(6) ×2	Sb(4)-Se(6)	2.616(5)
Pb(1)-Se(7)	3.180(6)	Sb(4)-Se(7)	2.784(6)
Pb(1)-Se(8)	3.201(6)	Sb(4)-Se(7)	2.851(7) ×2
Sb(2)-Se(9)	2.648(7) ×2	Sb(4)-Se(11)	2.967(7)
Sb(2)-Se(6)	2.755(7) ×2	Sb(4)-Se(11)	3.022(8) ×2
Sb(2)-Se(6)	2.757(7)	Ag(5)-Se(9)	2.626(8) ×2
Sb(2)-Se(11)	2.897(8)	Ag(5)-Se(10)	2.761(8) ×2
Sb(3)-Se(10)	2.638(4)	Ag(5)-Se(10)	2.770(8)
Sb(3)-Se(8)	2.791(7)	Ag(5)-Se(11)	2.906(8) ×2
Sb(3)-Se(8)	2.835(8) ×2	Ag(5)-Se(7)	3.086(8) ×2
Sb(3)-Se(11)	2.969(8) ×2		

表 2- 6. AgPbSb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub>非等向性熱參數值(Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>)

	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
<b>M1A</b>	23(1)	43(1)	59(1)	0(1)	-1(2)	0(2)
<b>M1B</b>	23(1)	43(1)	59(1)	0(1)	-1(2)	0(2)
<b>Sb(2)</b>	27(2)	31(2)	38(2)	3(1)	-8(2)	8(2)
<b>Sb(3)</b>	25(1)	31(2)	24(2)	-10(1)	-8(2)	-1(2)
<b>Sb(4)</b>	22(1)	20(1)	21(1)	1(1)	-6(2)	6(2)
<b>Ag(5)</b>	37(2)	28(2)	42(2)	0(1)	-6(3)	-9(2)
<b>Se(6)</b>	7(1)	24(2)	31(2)	-7(1)	-19(2)	10(2)
<b>Se(7)</b>	22(2)	23(2)	26(2)	-2(2)	-5(3)	-10(3)
<b>Se(8)</b>	30(2)	18(2)	25(2)	4(1)	-7(3)	12(3)
<b>Se(9)</b>	22(1)	22(1)	42(1)	-7(2)	15(3)	2(3)
<b>Se(10)</b>	43(2)	18(2)	6(1)	-8(1)	3(2)	6(3)
<b>Se(11)</b>	25(1)	34(1)	25(1)	-10(1)	-3(3)	5(3)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2\pi^2 [ h^2 a^{*2}U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$$

表 2- 7. CuPbSb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub> 之晶體數據資料

Empirical formula	CuPbSb <sub>3</sub> Se <sub>6</sub>
Formula weight	1109.74
Temperature	273(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	orthorhombic
Space group , Z	<i>Cmc</i> 2 <sub>1</sub> , 4
<i>a</i> [Å]	4.1604(17)
<i>b</i> [Å]	13.730(8)
<i>c</i> [Å]	20.283(12)
Volume	1150.5(10) Å <sup>3</sup>
Density (calculated)	6.4092 g/cm <sup>3</sup>
F(000)	936
Absorption coefficient	21.139 mm <sup>-1</sup>
Crystal size	0.4 x 0.2 x 0.2 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.04 to 28.34°
Index ranges	-5 ≤ <i>h</i> ≤ 5, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Independent reflections	1453 [R(int) = 0.0462]
Completeness to theta = 28.41°	100.0 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1453 / 1 / 78
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.126
Final R indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0508, wR <sub>2</sub> = 0.1102
Largest diff. peak and hole	3.828 and -3.217 e.Å <sup>-3</sup>

$$R_1 = \frac{\sum || F_0 | - | F_c ||}{\sum | F_0 |} \quad wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

表 2- 8.  $\text{CuPbSb}_3\text{Se}_6$  Positional Parameters and Equivalent Displacement Parameters

	x	y	z	U(eq)	Occp.
<b>M1A</b>	0.5000	0.3065(1)	0.7457(2)	31(1)	0.819(1)( <b>Pb1</b> )
<b>M1B</b>	0.5000	0.3065(1)	0.7457(2)	31(1)	0.181(1) ( <b>Sb1</b> )
<b>M2A</b>	0	0.0849(3)	0.6330(2)	29(1)	0.144(1) ( <b>Pb5</b> )
<b>M2B</b>	0	0.0849(3)	0.6330(2)	29(1)	0.856(1) ( <b>Cu5</b> )
<b>Sb(2)</b>	0.5000	0.1363(2)	0.0464(1)	26(1)	1
<b>Sb(3)</b>	0.5000	0.1359(3)	0.4447(1)	34(1)	1
<b>Sb(4)</b>	0.5000	0.4122(5)	0.3646(3)	38(2)	0.586(2)
<b>Sb(6)</b>	0.5000	0.4631(11)	0.3503(5)	47(4)	0.361(2)
<b>Se(7)</b>	0.5000	0.0424(3)	0.3291(2)	27(1)	1
<b>Se(8)</b>	0.5000	0.2444(3)	0.8986(2)	31(1)	1
<b>Se(9)</b>	0.5000	0.0437(3)	0.1612(2)	20(1)	1
<b>Se(10)</b>	0.5000	0.2433(3)	0.5957(2)	25(1)	1
<b>Se(11)</b>	0.5000	0.3404(1)	0.2483(5)	51(1)	1
<b>Se(12)</b>	0.5000	0.4992(9)	0.9969(8)	83(1)	1

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

表 2- 9.  $\text{CuPbSb}_3\text{Se}_6$  中各個鍵結長度(Å)

Pb(1)-Se(11)	2.9096(18) × 2	Sb(4)-Se(7)	2.843(5) × 2
Pb(1)-Se(10)	3.122(5)	Sb(4)-Se(12)	2.912(18) × 2
Pb(1)-Se(8)	3.172(5)	Pb(5)-Se(11)	2.524(11)
Sb(2)-Se(9)	2.627(6) × 2	Pb(5)-Se(9)	2.795(4) × 2
Sb(2)-Se(10)	2.842(3) × 2	Pb(5)-Se(12)	2.958(18) × 2
Sb(2)-Se(12)	2.984(6) × 2	Pb(5)-Se(10)	3.113(4) × 2
Sb(3)-Se(7)	2.646(6)	Sb(6)-Se(7)	2.390(8) × 2
Sb(3)-Se(8)	2.814(4) × 2	Sb(6)-Se(11)	2.653(12) × 2
Sb(3)-Se(12)	2.986(7) × 2	Sb(6)-Se(12)	2.974(18) × 2
Sb(4)-Se(11)	2.528(12) × 2		

表 2- 10. CuPbSb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub>非等向性熱參數值

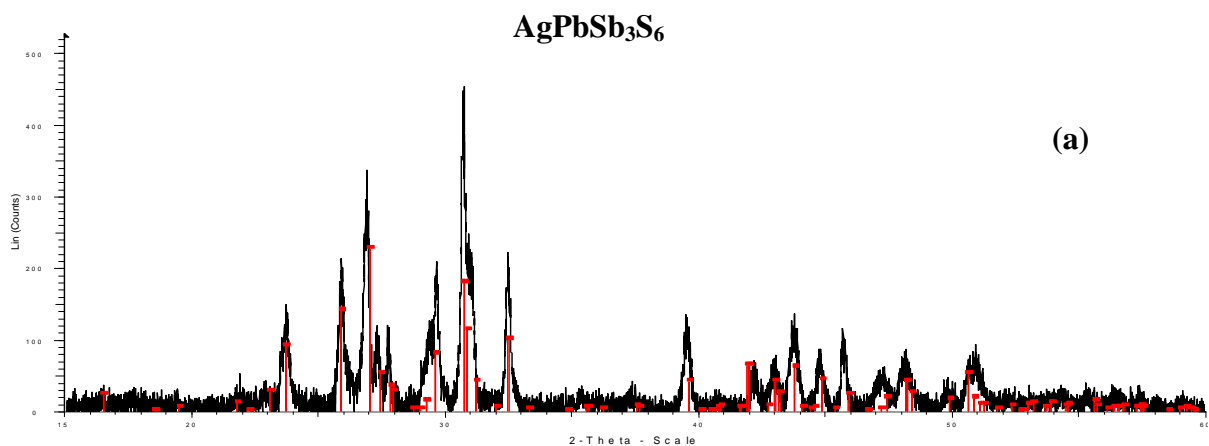
	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
<b>M1A</b>	23(1)	33(1)	37(1)	-7(1)	0	0
<b>M1B</b>	23(1)	33(1)	37(1)	-7(1)	0	0
<b>M2A</b>	17(2)	43(2)	26(2)	-1(2)	0	0
<b>M2B</b>	17(2)	43(2)	26(2)	-1(2)	0	0
<b>Sb(2)</b>	13(1)	34(1)	33(2)	-7(1)	0	0
<b>Sb(3)</b>	36(1)	42(1)	24(2)	-11(1)	0	0
<b>Sb(4)</b>	32(3)	12(3)	70(4)	14(2)	0	0
<b>Sb(6)</b>	39(3)	40(7)	62(5)	-16(5)	0	0
<b>Se(7)</b>	28(2)	29(2)	22(2)	-8(2)	0	0
<b>Se(8)</b>	32(2)	26(2)	34(3)	-2(2)	0	0
<b>Se(9)</b>	18(2)	21(2)	22(2)	-4(1)	0	0
<b>Se(10)</b>	32(2)	29(2)	15(2)	-3(2)	0	0
<b>Se(11)</b>	18(1)	20(1)	115(3)	5(3)	0	0
<b>Se(12)</b>	36(1)	95(2)	117(3)	82(2)	0	0

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

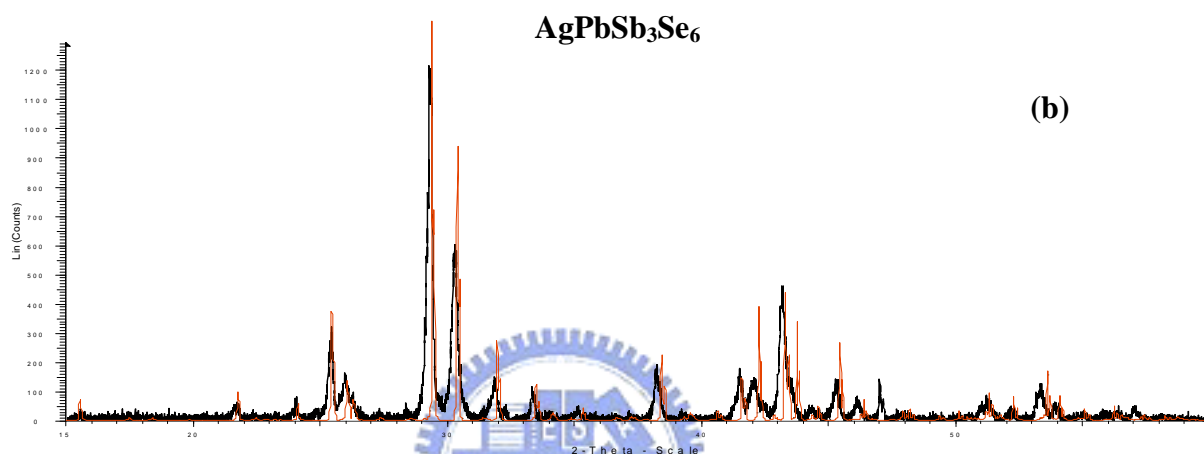
$$-2\pi^2 [ h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$$

### 4-3 粉末繞射圖譜

將合成的AgPbSb<sub>3</sub>S<sub>6</sub>，AgPbSb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub>與CuPbSb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub>磨成粉末後以X光粉末繞射儀測量長時間(0.02°/2sec/step，20°~60°)的粉末繞射圖譜，其中AgPbSb<sub>3</sub>S<sub>6</sub>直接與資料庫中的繞射圖譜比對，而AgPbSb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub>則是與GSAS模擬的理論計算繞射圖相疊比較（如圖 2-12 所示），可確定AgPbSb<sub>3</sub>S<sub>6</sub>與AgPbSb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub>均可由元素態粉末以 1/1/3/6 的莫爾比合成純相產物。



(a)



(b)

圖 2- 12. (a)  $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$  粉末繞射圖 (黑) 與資料庫繞射圖 (紅);  
(b)  $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$  粉末繞射圖 (黑) 與GSAS模擬繞射圖 (紅)。

將  $\text{CuPbSb}_3\text{Se}_6$  的長時間粉末繞射圖譜 ( $0.01^\circ/2.7\text{sec/step}$ ,  $20^\circ\sim 60^\circ$ ) 與GSAS模擬的理論計算繞射圖相疊比較 (如圖 2-13 所示), 在  $27^\circ$  附近有一根明顯為雜訊的繞射峰出現, 經資料庫比對為  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ 。物性的量測需要純度較高的樣品,  $\text{CuPbSb}_3\text{Se}_6$  的純化反應還在進行中。

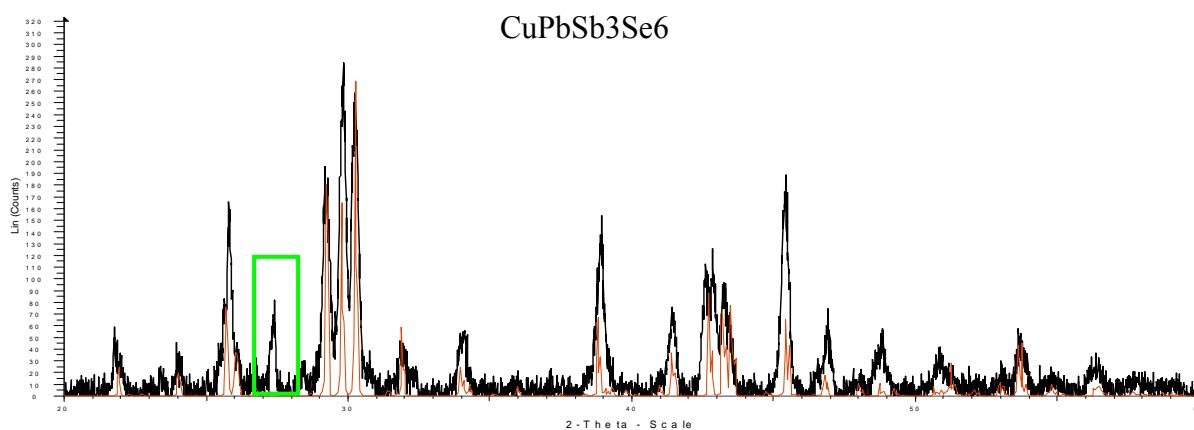


圖 2- 13.  $\text{CuPbSb}_3\text{Se}_6$  粉末繞射圖 (黑) 與GSAS模擬繞射圖 (紅)

#### 4-4 電子結構 (Electronic Structure) 與電導係數

為得到合理且具有比較性的理論能帶結構計算， $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 的能帶架構計算模型是直接套用 $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 的晶體模型下去做理論模擬計算；這樣的計算是合理的，因為 $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 的晶胞確實為 $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 結構中的次晶胞之一，最後計算所得到的能階密度圖如圖 2-14(a)(b)所示。

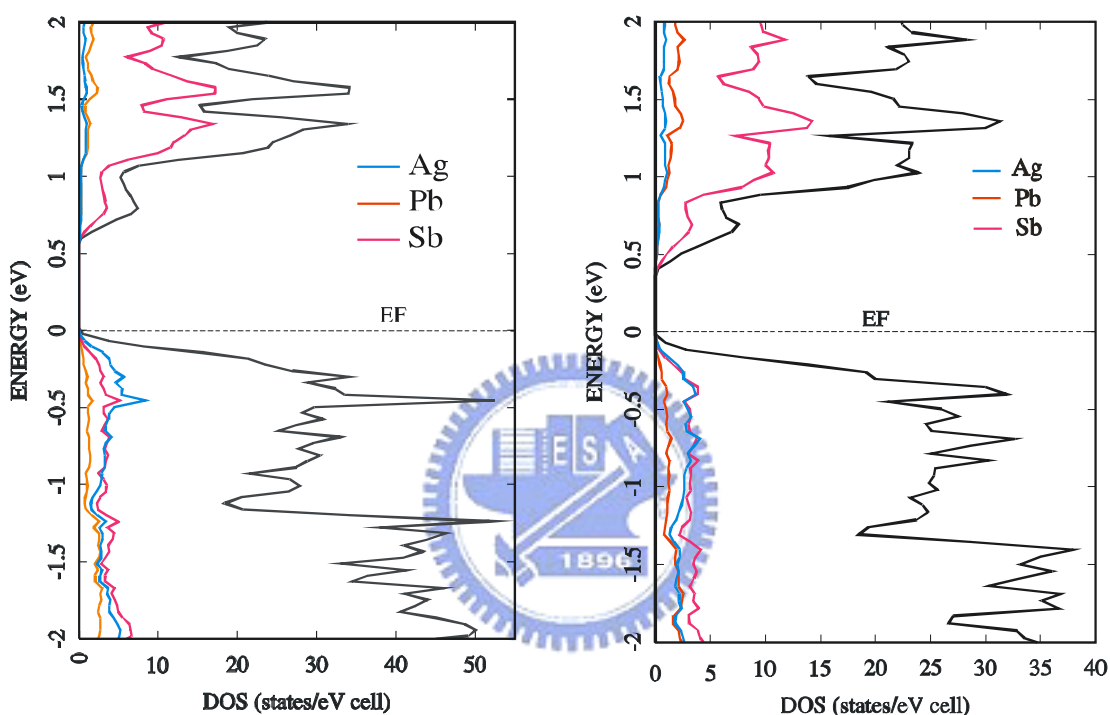


圖 2-14. (a) $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 的DOS圖形；(b) $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 的DOS圖形。

由圖 2-14 (a)與(b)可以明顯地看出當 $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 中的S被Se取代時，由於Se具有較高的電荷密度所以能將原本 $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 中大於0.5eV的能隙降低到 $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 中的0.5eV以下。事實上，如果直接以三用電表直接量測反應完後的融熔塊狀物，也的確可以得到 $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 的電阻比 $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 還要來的小的結果。為了更精準的量測 $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 與 $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 實際的能隙與探討其是否確實具有半導體的性質，我們先將融熔塊狀的產物以研鉢磨碎成細粉狀後，壓成5\*1\*1 mm的長柱形塊材。壓成片狀的塊材先以三用電表量測，發現 $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 完全量不到電阻，之後以導電度計進行較精密的量測一樣沒

有量測到電阻；雖然 $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 在三用電表與導電度計上均有觀測到電阻值，但由於在低溫時電阻過大無法進行量測，因此將兩者的塊材重新以石英管封好後用高溫爐進行  $500^\circ\text{C}$ ，8 小時退火。將外觀有些微融熔態的長柱狀 $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 與 $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 重新以導電度計量測，得到的量測結果如圖 2-15 所示。

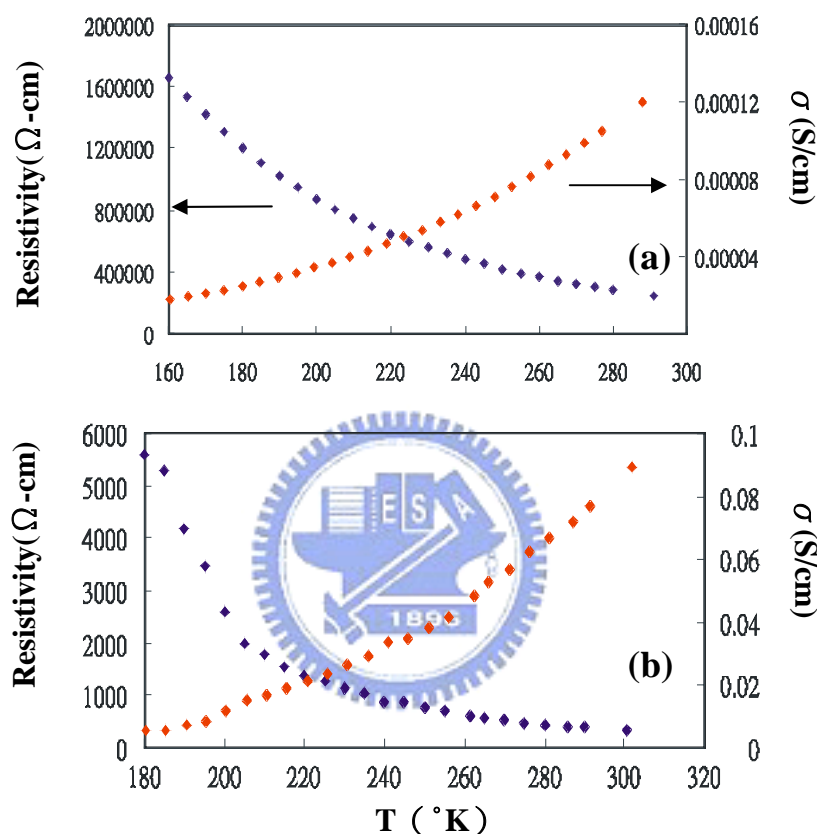


圖 2-15. (a)  $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 與(b)  $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 的電阻( $\Omega$ )與導電度( $\sigma$ )對溫度的趨勢圖。

圖2-15為量測由180k到300k之間自然升溫的情況下，輸入電流為 $10^{-6}$ 安培時，將所量測到的電壓值轉換為電阻值對溫度(T)所做的趨勢圖(藍線)，以及導電度對溫度的趨勢圖(紅線)。當溫度由180K開始自然升溫時，可以看到不論是 $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 還是 $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ ，其電阻值均有由大變小的趨勢，且導電度也隨著溫度的上升而緩慢地成線性遞增，由此可看出 $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ 與 $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 均具有半導體的特性。

此外，由圖2-15 (a)與(b)的比較可以發現， $\text{AgPbSb}_3\text{Se}_6$ 的導電性優於



AgPbSb<sub>3</sub>S<sub>6</sub>，電阻值也遠比AgPbSb<sub>3</sub>S<sub>6</sub>還要來的低！與圖2-14兩者的電子密度能階圖相對照可知，能帶結構中的價電帶多由陰離子所貢獻，所以當AgPbSb<sub>3</sub>S<sub>6</sub>中的S原子被Se原子所取代時，由於結構中電子密度的增加，使得AgPbSb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub>導電性大幅上升了兩個order。

## 五、結論：

本章節中成功地以元素態粉末作為起始物並用高溫燒結合成純相的AgPbSb<sub>3</sub>S<sub>6</sub>、AgPbSb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub>以及CuPbSb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub>，同時藉由X光單晶繞射儀鑑定其晶體結構，確定AgPbSb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub>結構中Ag與Sb的位置，以及當Ag被Cu取代時，由於結構中相同位置的空間變大而有了擾動的情形發生。雖然在AgPbSb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub>結構中由於晶體在CAD4 X光單晶繞射儀中的訊號太弱，而無法證實其與AgPbSb<sub>3</sub>S<sub>6</sub>和CuPbSb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub>均有超晶格的存在，但藉由之後實驗上較大顆晶體的養成與挑選，AgPbSb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub>結構中是否具有超晶格仍有很大的探討空間。

藉由線性原子球軌道模型（linear muffin tin orbitals, LMTO）計算能帶結構的變化以及電導係數的測量，當AgPbSb<sub>3</sub>S<sub>6</sub>結構中的S原子被Se原子取代成為AgPbSb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub>時，由於結構中電子密度增加相對地降低了能隙，使得導電度增加；但因AgPbSb<sub>3</sub>S<sub>6</sub>的電阻值過大無法進行Seebeck係數的量測，而AgPbSb<sub>3</sub>Se<sub>6</sub>在Seebeck係數量測的部分仍在嘗試進行中。

## 六、參考文獻：

- [1] Sawada I. K. H., Hellner E., Tokonami M., *Z. Kristallogr.* **1987**, 180, 141.
- [2] Kanatzidis, M. G.; Sutorik, A. *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, 43, 151.
- [3] Eichhorn, B. W. *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, 42, 139.
- [4] Matsushita, Y.; Kanatzidis, M. G. *Z. Naturforsch.* **1998**, 53b, 23.
- [5] Kanno, R.; Hata, T.; Kawamoto, Y.; Irie, M. *Solid State Ionics.* **2000**, 130, 97.
- [6] Kawada, I.; Hellner, E. *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* **1971**, 551.

- [7] Moëlo, Y.; Makovicky, E.; Karup-Møller, S. *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* **1984**, 175.
- [8] Matsushita Y.; Ueda Y. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7830.
- [9] Nuffield, E. W. *Trans. R. Soc. Can. 3rd Ser., Sect. IV* **1945**, 31, 41.
- [10] Hellner, E. *J. Geol.* **1958**, 66, 503.
- [11] (a) Andersen, O. K. *Phys. Rev. B* **1975**, 12, 3060.  
(b) Skriver, H. L. *The LMTO Method*; Springer : Berlin, **1984**.  
(c) Hedin, L.; Lundqvist, B. I. *J. Phys. C* **1971**, 4, 2064.
- [12] Ladd M. F. C. and Palmer R. A. *Structure Determination by X-Ray Crystallography* 2<sup>nd</sup> Edition. **1987**, 135
- [13] *SMART Version 5.054 Data Collection and SAINT-Plus Version 6.22 Data Processing Software for the SMART System*, Madison, WI, **2000**.
- [14] Sparks R. A., *Computational Crystallography*. Edited by D. Sayre. Clarendon Press, Oxford, **1982**.
- [15] Sheldrick G. M., Madison, WI, **2000**.
- [16] Von Dreele. R. B.; Jorgensen, J. D.; Windsor, C. G. *J. Appl. Crystallogr.* **1982**, 15, 581.
- [17] Larson, L. C.; Von Dreele. R. B.; *LANSCÉ*, MSH805; Los Alamos National Laboratory: los Alamos, NM, 1995.
- [18] Cotton, F. A., Wilkinson, G.: *Advanced Inorganic Chemistry*. 1966.
- [19] Bente, K.; Engel, M.; Steins, M. *Z. Kristallogr.* **1993**, 205, 327.